



TARTU RIIKLIK ÜLIKOOL

I. Piir

TERMODÜNAAMIKA
ja
STATISTILINE FÜÜSIKA
I

Tartu 1970

TARTU RIIKLIK ÜLIKOO

I. P I I r

TERMODÜNAAMIKA

ja

STATISTILINE FÜÜSIKA

I

(Fenomenoloogiline termodünaamika)

Tartu 1970

S i s s e j u h a t u s .

Termodünaamika kui teadus tekkis möödunud sajandi esimesel poolel soojusjõumasinate teooriana.* Kuid juba käesoleva sajandi alguseks oli termodünaamika rakendusala õige tunduvalt avardunud, sest esialgse küllaltki kitsa probleemide tsükli uurimiseks väljatöötatud meetodika sobis hästi ka mitmesuguste teiste füüsikaliste ja keemiliste nähtuste analüüsimiseks.

Kaasaegne termodünaamika on teadus, mis uurib kõikvõimalikke soojusnähtusi ja nende mõju ainete füüsikalise-keemilistele omadustele. Ta jaguneb reaks alldistsipliinideks, nagu tehniline termodünaamika (uurib põhiliselt soojuse ja mehaanilise töö vastastikuse muundumise protsesse), keemiline termodünaamika, elektriliste ja magnetiliste nähtuste termodünaamika jne. Toodud loetelu, mis pole kaugeltki ammendav, illustreerib ilmekalt termodünaamika meetodite suuri rakendusvõimalusi. Selle aluseks on termodünaamika põhiprintsiipide universaalsus. On ju näiteks termodünaamika I printsiip - energia jäävuse ja muundumise seadus - üks kõige üldisemaid looduseeadusi. Termodünaamika II printsiibi kohaselt on aga kõigi makroskoopilistes süsteemides toimuvate energia ülekande ja muundumise protsesside peaaegu paratamatuteks kaaslasteks soojusnähtused.

* Sõna-sõnalt tähendabki termodünaamika õpetust soojuse liikumapanevast jõust (kreeka "thermos" - soe, "dynamikos" - jõusse puutuv).

Oma iseloomult on termodünaamika deduktiivne teadus, kus, lähtudes õige väikesest arvust põhiprintsiipidest ja arvestades konkreetsetele eriolukordadele iseloomulikke lisatingimusi, tuletatakse mitmesuguseid praktikale tähtsaid seaduspärasusi ja seoseid. Termodünaamika põhiprintsiibid ise on aga saadud katse- ja vaatlusandmete induktiivse üldistamise teel.

Termodünaamika uurimisobjektiks on makroskoopilised süsteemid, mis atomistlike kujutluste kohaselt koosnevad väga suurest hulgast ühesugustest mikroobjektidest (molekulid, aatomid, vabad elektronid jne.). Seejuures opereeritakse ainult nende süsteemide makroskoopiliste karakteristikutega, mida saab vaatlustes või katsetes otseselt mõõta (rõhk, temperatuur, ruumala jne.) või mõõtmistulemustest arvutada (erisoojus, rümpaisumiskoeffitsient jne.). Nähtuste mikroskoopilist mehhanismi termodünaamika ei käsitle. Selliseid teooriaid nimetatakse fenomenoloogilisteks teooriateks (nende hulka kuuluvad ka hüdro- ja aeromehaanika, elastsusteooria jt.). Nende kõigi eripäraks on see, et ainete põhikarakteristikud (erisoojus, sulamistemperatuur, olekuvõrrand jne.) leitakse eksperimentaalselt, sest teooria ise neid määrata ei suuda. On selge, et fenomenoloogilise teooria loomisega tunnetusprotsess veel ei lõpe, sest uuritavate nähtuste sügavam olemus jääb avastamata.

Soojuse elementaarsest kineetilisest teooriast kasvaski mõõdnud sajandi lõpuks välja uus teooria - statistiline füüsika, mis tõi kaasa soojusnähtuste olemuse sügavama tunnetamise. Selle teooria lähtekohaks on õpetus aine atomistlikust struktuurist ning talle on omane tõenäosusteooria ja matemaatilise statistika aparaadi kasutamine. Statistiline füüsika andis ka termodünaamikale rangema põhjenduse. Nii on kõik termodünaamika põhipostulaadid ja -printsiibid tuletatavad statistilise füüsika lähteseisukohtadest. Veelgi enam, teades aine mikroskoopi-

pilisi karakteristikuid (molekuli kaalu, molekulidevahelisi jõude, molekulide spektreid jne.), võib arvutada ka aine makroskoopilisi karakteristikuid (erisoojusi, olekuvõrrandeid jne.), mis fenomenoloogilises teoorias olid määratavad ainult vaatlusandmetest. Õeldu ei tähenda siiski seda, nagu ei oleks tänapäeva teoreetilises füüsikas termodünaamikal enam iseseisvat tähendust. Kuigi lõppkokkuvõttes kõik makroskoopiliste süsteemide soojuslikud omadused on määratud molekulide liikumist juhtivate seadustega, võimaldavad termodünaamika meetodid võrratult lihtsamini kindlaks teha enamikku neist omadustest. Just termodünaamika fenomenoloogiline iseloom teeb selle teooria rakenduslikult väga paindlikuks, võimaldades kergesti arvestada konkreetsetele süsteemidele iseloomulikke seaduspärasusi ning saada neist ka üldise iseloomuga ja fundamentaalse tähtsusega järeldusi. Sel teel jõuti näiteks Nernsti teoreemi formuleerimise ning teist liiki faasisiirete teooriani.

Lõpuks tuleb peatuda veel ühel klassikalisele termodünaamikale iseloomulikul asjaolul. Nimelt on kogu klassikalise termodünaamika aluseks õpetus tasakaaluolekust; ka uuritavas süsteemis toimuva protsessi vaadeldakse kui üksteisele järgnevate tasakaaluolekute ahelat, seetõttu termodünaamika võrrandid ei sisalda ka aega. Järelikult ei võimalda need võrrandid määrata, kui võrd kiiresti üks või teine protsess toimub. Selliseid probleeme uurib mikroskoopilisest aspektist füüsikaline kineetika, makroskoopilisest aspektist mittepööratavate protsesside termodünaamika.

Käesoleva loengukursuse esimene vihik on pühendatud klassikalisele termodünaamikale, ülejäänud kaks vihikut statistilisele füüsikale ja füüsikalise kineetika alustele. Uue väljaande jaoks on esimene vihik põhjalikult ümber töötatud, on lisatud uut teoreetilist materjali (III ptk. § 6; IV ptk. § 1, § 4; V ptk. § 5) ja umbes 30 ülesannet. Käsikirja vormistamisel andis asjatundlikku abi sm. H. Iher, keda siinkohal siiralt tänan.

I p e a t ü k k .

PÕHIMÕISTED.

§ 1. Termodünaamiline süsteem ja selle olek.

Termodünaamiliseks süsteemiks nimetame soojusnähtuste seisukohalt uuritavate ja ühise tervikuna vaadeldavate objektide kogumit. Süsteem koosneb tavaliselt füüsikaliselt homogeensetest osadest, mis on üksteisest eraldatud selgelt piiritletud lahutuspinnaga. Neid süsteemi osi nimetame faasideks. Näiteks klaaskupli alla paigutatud küllastunud keedusoolalahus koos lahustumatute kristallidega moodustab kolmefaasilise süsteemi: 1) tahke faas - NaCl kristallid, 2) vedel faas - NaCl küllastunud lahus ja 3) gaasiline faas - kupli all olev õhu ja veeauru segu. Ühefaasilist süsteemi nimetatakse ka homogeenseks süsteemiks, mitmefaasilist - heterogeenseks.

Süsteemi (või faasi) koostisosadeks olevaid keemiliselt individuaalseid aineid nimetame komponentideks.

Kõik keemiliselt mittereageerivad komponendid on sõltumatud, sest nende kontsentratsioonid võime suvaliselt varieerida ilma tasakaaluolekut rikkumata. Kui süsteemis toimuvad keemilised reaktsioonid, siis on sõltumatute kompo-

nentide arv niipalju väiksem komponentide koguarvust kui-
 palju on lisaseoseid reageerivate komponentide kontsent-
 ratsioonide vahel. Näiteks, kui süsteem koosneb gaasidest
 H_2 , J_2 , HJ , mis võivad reageerida võrrandi $H_2 + J_2 = 2HJ$
 kohaselt, siis vastavalt massitoime seadusele kehtib kont-
 zentratsioonide vahel seos (vt. valem (5.38) $C_{HJ}^2 C_{H_2}^{-1} C_{J_2}^{-1} = K$
 (K - tasakaalu konstant). Seega on selline süsteem kahekom-
 ponendiline.* Kui aga süsteem koosneb puhtast joodvesinikust
 HJ , mis võib osaliselt laguneda, siis peale massitoime sea-
 dusest saadava seose kontsentratsioonide vahel kehtib veel
 teine lisaseos $C_{H_2} = C_{J_2}$. Seetõttu on selline süsteem te-
 gelikult ühekomponendiline.

Termodünaamilist süsteemi nimetame kindiseks ehk iso-
 leeritud süsteemiks, kui talle ei avalda mingit mõju temast
 väljapoole jäävad süsteemid (keskkond). Süsteemi ja keskkon-
 na vaheline vastastikune mõju (interaktsioon) avaldub kas
 süsteemi poolt väliskeskkonna kallal tehtava tööna, mis võib
 olla nii positiivne kui ka negatiivne (vt. I ptk. § 2) või
 soojusvahetusena süsteemi ja keskkonna vahel. Interaktsioo-
 ni nende kahe põhilise avaldumisvormiga võib kaasneda ka
 veel kolmas - ainevahetus süsteemi ja keskkonna vahel. Kui
 puudub soojusvahetus süsteemi ja keskkonna vahel, siis ütle-
 me, et süsteem on termiliselt isoleeritud, mehaanilise töö
 puudumise korral kõneleme mehaaniliselt isoleeritud süsteem-
 ist.

* n -komponendiliseks nimetame süsteemi, mis sisaldab n
sõltumatut komponenti.

Iga termodünaamilise süsteemi kohta peame teadma tema koosseisu ja füüsikalisi tingimusi, milles süsteem asub, lühidalt, peame teadma süsteemi olekut. Olekut iseloomustavad suurusid nimetame olekuparameetriteks: nendeks on süsteemi iga faasi ruumala, rõhk, temperatuur, faasi kuuluvate komponentide mass (ja koostis), elektri-, magnet- või raskusvälja tugevus, milles süsteem asub jne. Parameetrid, mis on määratud süsteemiga vastastikuselt mõjutuses olevate väliste kehade asendiga või nende mõjuga süsteemile, nimetatakse välisteks parameetriteks (ruumala, väliste väljade tugevus jne.). Väliste parameetrite muutumine on seotud süsteemi poolt tehtud või süsteemi kallal tehtava tööga. Parameetreid, mis iseloomustavad vahetult süsteemi ennast (temperatuur, rõhk), nimetame sisemisteks parameetriteks.

Igasugust muutust süsteemis, mis on seotud vähemalt süsteemi ühe parameetri muutumisega, nimetatakse termodünaamiliseks protsessiks. Seejuures protsessid kinnises süsteemis alati vaibuvad, s. t. kinnine süsteem läheb iseenesest nn. tasakaaluolekusse, kus lakkavad kõik makroskoopilised protsessid (t e r m o d ü n a a m i k a I p o s t u l a a t). Kui puuduvad välised mõjutused, siis jääb süsteem tasakaaluolekusse - olekusse ajas konstantsete parameetritega - lõpmata kauaks. Ning vastupidi, süsteemi saab tasakaaluolekust välja viia ainult väliste mõjutuste toimel. Protsesse, mis viivad kinnise süsteemi meelevaldselt algolekust tasakaaluolekusse, nimetame relaksatsiooniprotsessideks.

Klassikaline termodünaamika ongi oma olemuselt õpetus

tasakaaluolekutest ning ta suudab täpselt kirjeldada vaid selliseid protsesse, mille käigus süsteemi kõik vaheolekud on tasakaalulised. Nagu hiljem näeme (vt. III ptk. § 1) rahuldab seda nõuet täielikult vaid lõpmata aeglaselt kulgev protsess. Seetõttu aeg kui protsesside intensiivsusega seotud parameeter termodünaamika võrrandites ei esine.

Tasakaalulise süsteemi kõik osasüsteemid on ka tasakaalulised ning nende olekuid iseloomustab teatud hulk ajas konstantseid olekuparameetreid. Kui võrrelda mitmesuguste olekuparameetrite väärtusi terve süsteemi ja tema osade jaoks, siis näeme, et olekuparameetrid jagunevad kahte klassi. Esiteks, nn. intensiivsed parameetrid, mis on sama väärtusega kõigis tasakaalulise süsteemi osasüsteemides (või vähemalt sama koostisega osasüsteemides). Sellised on näiteks temperatuur, rõhk, pindpinevuskoeffitsient jne. Teiseks, nn. ekstensiiivsed parameetrid. Need on aditiivsed suurused, s. t. nende väärtus terve süsteemi jaoks võrdub kõigile osasüsteemidele vastavate väärtuste summaga. Siia kuuluvad ruumala, siseenergia, süsteemi magnetmoment jne. Muide, ka igast ekstensiivsest suurusest võib moodustada intensiivseid suursi, näiteks ruumalast eriruumala või moolruumala. Edaspidi me tähistame ekstensiivseid suursi üldiselt suurte tähtedega (erandiks on absoluutse temperatuuri tähis T , samuti elektri- ja magnetvälja vektorite tähised), neile vastavaid eri- või moolsuursi vastavate väikeste tähtedega.

§ 2. Temperatuur.

Kui kaks tasakaalulist süsteemi A ja B viia soojuslikku kontakti, siis sel teel saadud liitsüsteem võib olla kas tasakaaluline või mitte. Viimasel juhul saabub muidugi soojusvahetuse tulemusena mõne aja pärast uus tasakaaluolek. Seejuures ei sõltu liitsüsteemi tasakaalulisus sellest, kas süsteemide A ja B vastavad välised parameetrid on võrdsed või mitte. Edasi osutub, et kui kaks süsteemi A ja B on soojuslikku kontakti viiduna kumbki eraldi tasakaalus kolmanda süsteemiga C, siis säilib tasakaal ka siis, kui süsteemid A ja B on viidud omavahel soojuslikku kontakti (termodünaamilise tasakaalu transitiivsus).

Järeldusena eespool toodust võimegi formuleerida **termodünaamika II postulaadi**: termodünaamilise tasakaaluoleku määramiseks on lisaks välistele parameetritele tarvis teada veel ühte siseparameetrit, temperatuur¹, mis soojuslikult tasakaalulise süsteemi kõigis osades on ühe ja sama väärtusega. Mittetasakaalulise süsteemi üksikutes osades võib temperatuur olla erinev, kuid relaksatsiooniprotsessiga seotud soojusvahetuse tulemusena temperatuur ühtlustub.

Temperatuuri mõiste on hästi tuntud ka igapäevasest elust, kvalitatatiivselt võime seda sageli hinnata oma aistingute kaudu, kvantitatatiivselt võib temperatuuri mõõta mistahes termomeetriga.

Kuid termodünaamika II postulaadiga antud temperatuuriri definitsioon jätab palju võimalusi temperatuuriakaala konkreetseks valikuks. Tõepoolest, kui toodud nõudeid rahuldab temperatuur t , siis neid rahuldab ka temperatuur $t' = \Omega(t)$, kus Ω on meelevaldne funktsioon. Võimalike temperatuuriskaalade valikuvõimaluste kitsendamiseks võib näiteks nõuda, et temperatuur oleks positiivne ("absoluutne skaala") ja et fikseeritud välistingimustel kasvaks temperatuur koos keha energiaga. Sel juhul peavad võimalikud seosefunktsioonid eriskaalade vahel - funktsioonid Ω - olema monotoonselt kasvavad ja positiivsed.

Termomeetriks võib olla mistahes keha, mis moodustab osa uuritavast süsteemist või on viimasega soojuslikus kontaktis. Et kõigi kehade füüsikalised omadused sõltuvad temperatuurist, siis võib termomeeterkeha sobivalt valitud füüsikalise suuruse mõõtmise teel mõõta ühtlasi keha temperatuuri. Mõõdetav füüsikaline suurus peab võimaldama määrata üheselt temperatuuri küllalt suures piirkonnas, ta ei tohi sõltuda teistest teguritest peale temperatuuri ja mõõtmised peavad olema kergesti reprodutseeritavad. Nendele nõuetele vastavad küllalt hästi sellised omadused, nagu ruumpaisumine, termoelektriline elektromotoorne jõud, metallide elektritakistus jne.

Kui on välja valitud termomeeterkeha ja mõõdetav füüsikaline suurus φ , saame konstrueerida empiirilise temperatuuriskaala t . Parameeter φ sõltugu ainult temperatuurist (selleks on tarvis termomeeterkeha teisi parameetreid hoida võimalikult konstantsetena):

$$\varphi = \varphi(t). \quad (1.1)$$

Et mõõtmise tulemuste temperatuuri määramine oleks võimalikult lihtne, eelleka nõuame, et φ oleks lineaarne temperatuuri funktsioon:

$$\varphi(t) = a + bt, \quad (1.1')$$

kus temperatuurist sõltumatud konstandid a ja b määratakse φ väärtusega kahes kergesti reprodutseeritavas olekus. Tavaliselt valitakse nendeks termomeetri püsipunktideks jää sulamis- ja vee keemistäpp rõhul 1 füüsikaline atmosfäär. Celsiuse skaalas loetakse jää sulamistäpp nulliks (0°C) ja keemistäpp sajaks (100°C). Konstandid a ja b on siis avaldatavad seostest

$$\varphi(0) = a; \quad \varphi(100) = a + 100b$$

ehk

$$t = \frac{\varphi(t) - \varphi(0)}{\varphi(100) - \varphi(0)} \cdot 100. \quad (1.2)$$

Nii võib defineerida temperatuuriskaalasid erinevate termomeeterainete ja erinevate füüsikaliste suuruste abil. Üldiselt aga erinevad kõik sellised temperatuuriskaalad üksteisest (kokku langevad vaid püsipunktid), sest etteantud temperatuuriskaalas ei ole mõnda teist skaalat määrava suuruse φ' sõltuvus temperatuurist üldiselt mitte enam lineaarne (1.1'). Niisiis tuleb empiiriliste temperatuuriskaalade korral ära märkida, millise ainega ja millise füüsikalise suurusega on skaala seotud.

Termodünaamika meetodid lubavad defineerida nn. absoluutse termodünaamilise temperatuuri skaala T , mis ei sõltu termomeeterkeha ainest. Samuti saab näidata, et gaaside paisumisel põhinev Kelvini skaala on ekvivalentne absoluutse skaalaga (vt. III ptk. § 4). Seni, kui see ekvivalentsus on tõestamata, eristame temperatuuri Kelvini järgi absoluutsest temperatuurist, tähistades seda sümboliga T' .

Peatume allpool lühidalt Kelvini skaala sissetoomisel. Hõrendatud gaaside korral kehtib Boyle-Mariotte'i seadus:

$$pV = \varphi(t).$$

Nn. gaasotermilise temperatuuriskaala korral:

$$pV = a + b(t).$$

Nagu näitavad katsed, on suhe

$$\frac{(pV)_{100}}{(pV)_0} = 1,36608$$

ühesugune kõigi küllalt hõredate gaaside jaoks. Seega

$$(pV)_t = (pV)_0 (1 + 0,0036608 t) = (pV)_0 (1 + \alpha t). \quad (1.3)$$

Loomulikult võib mõõdetavaks parameetriks olla mitte korutis pV , vaid rõhk p konstantse ruumala juures, või ruumala V konstantsel rõhul. Viles saadud temperatuuriskaala alguse üle punkti, mille jaoks $pV=0$, saamegi Kelvini skaala:

$$T' = t + 273,16 = t + \frac{1}{\alpha}. \quad (1.4)$$

Sel juhul seos (1.3) omandab Clapeyron-Mendelejevi seaduse*

* Seaduse formuleeris 1834.a. prantsuse õpetlane B. Clapeyron (1799-1864). Kaasaegse kuju andis 1874.a. D.J. Mendelejev (1834-1907).

tuttava kuju

$$(pV)_T = \alpha (pV)_0 T' = nRT', \quad (1.5)$$

kus

$$R = \alpha \frac{(pV)_0}{n} = (8316,96 \pm 0,34) \frac{\text{J}}{\text{deg. kmol}} = 1,987 \frac{\text{cal}}{\text{deg. mol}}$$

(universaalne gaasikonstant), n - aine hulk (kilo)moolides.

§ 3. Termodünaamilise süsteemi töö.

Töö on üks põhilisi süsteemi ja keskkonna vahelise interaktsiooni resultate. Me loeme kokkuleppeliselt vaadelda va süsteemi poolt keskkonna vastupanu ületamiseks kulutatud tööd positiivseks, väliskeskkonna poolt süsteemi kallal tehtud tööd negatiivseks. Õeldust selgub, et töö tulemusena peavad muutuma süsteemi välised parameetrid, elementaarne töö on aga loomulik lugeda võrdeliseks väliste parameetrite muutusega

$$\delta W = \sum_k y_k dX_k. \quad (1.6)$$

Nii nagu mehhaanikas, nimetame siingi süsteemi väliseid parameetreid X_1 , X_2 , ... üldistatud koordinaatideks, nende vastavaid võrdetegureid y_1 , y_2 , ... töö avaldises (1.6) aga üldistatud jõududeks. Nende suuruste konkreetne füüsikaline sisu sõltub interaktsiooni liigist.

Vaatleme nüüd elementaarse töö avaldisi mõnedel tüüpilisematel erijuhtudel.

Töö gaasi või vedeliku paisumisel

$$\delta W = p dV \quad (1.7)$$

(p - rõhk, dV - ruumala muutus).

Pindpinevusjõu töö vedeliku pindkihi kokkutõmbumisel

$$dW = -\alpha d\delta \quad (1.8)$$

(α - pindpinevuskoeffitsient, $d\delta$ - pindkihi pindala muutus), märk "-" näitab, et töö on positiivne pindkihi kokkutõmbumisel).

Elastausjõu töö varda pikenemisel (elastsel deformatsioonil)

$$dW = -f dL \quad (1.9)$$

(f - elastusjõud, dL - varda pikenemine).

Elektromagnetilise välja muutmiseks ruumalaühiku kohta kuluva töö avaldisest

$$dW = -\frac{\vec{E} d\vec{D}}{4\pi} - \frac{\vec{H} d\vec{B}}{4\pi} \quad (1.10)$$

võime seoseid $\vec{D} = \vec{E} + 4\pi\vec{P}$ ja $\vec{B} = \vec{H} + 4\pi\vec{M}$ kasutades eraldada kaks liiget $-\frac{\vec{E} d\vec{E}}{4\pi}$ ja $-\frac{\vec{H} d\vec{H}}{4\pi}$, mis ei sõltu aine dielektrilistest ja magnetilistest omadustest ja on seotud välja muutmise ga vaakuumis. Dielektriku tööd polariseerumisel ja magneetiku tööd magneetumisel kujutavad siis vastavalt avaldised

$$dW_p = -\vec{E} d\vec{P} \quad (1.11)$$

ja

$$dW_m = -\vec{H} d\vec{M},$$

(\vec{P} ja \vec{M} on vastavalt aine ruumalaühiku polarisatsioon ja magneetuvus).

§ 4. Olekufunktsioonid ja olekuvõrrandid.

Mitte kõik võimalikud süsteemi olekuparameetrid ei ole üksteisest sõltumatud. Tavaliselt on süsteemi tasakaaluolek täielikult määratud sõltumatute väliste parameetritega (X_1, X_2, \dots, X_n) ja ühe sisemise parameetriga (näiteks temperatuuriga t)*. Kõik ülejäänud olekuparameetrid on nende sõltumatute parameetrite funktsioonid. Märgime, et kõiki suurusid, mis on sõltumatute olekuparameetrite funktsioonideks, nimetatakse olekufunktsioonideks. Nende muutused süsteemi üleminekul ühest olekust teise on täielikult määratud alg- ja lõppolekutega ega sõltu vahepealsest olekutest.

On lihtne näha, et süsteemi poolt tehtud töö sõltub oluliselt ülemineku protsessist ja ei ole seega olekufunktsioon. Tõepoolest, kogu töö üleminekul olekust 1 olekusse 2 avaldub elementaarsete tööde summana.

$$W_{12} = \int_1^2 \delta W = \int_1^2 \sum_{i=1}^n y_i dx_i, \quad (1.12)$$

kus integraal arvutatakse mööda joont, mis kirjeldab protsessi süsteemi faasiruumis, s. t. ruumis, mille koordinaatideks on süsteemi kõik sõltumatud parameetrid. Teatavasti ei sõltu integraal integreerimisest vaid siis, kui integrand on täisdiferentsiaal. δW aga ei saa olla täisdiferentsiaal. Tõepoolest, süsteemi sõltumatuteks olekupara-

* Sõltumatute parameetrite koguarvu nimetatakse ka süsteemi vabadusastmete arvuks.

meetriteks on üks sisemine parameeter, näiteks temperatuur t ja välised parameetrid X_1, X_2, \dots, X_n . Ku-
na elementaarse töö avaldis aga ei sisalda temperatuuri
diferentsiaali, siis võiks ta olla täisdiferentsiaal vaid
siis, kui $\frac{\partial y_i}{\partial t} = 0$. Katseandmed aga näitavad, et üldista-
tud jõud: rõhk, pindpinevuse koefitsient jne. sõltuvad
ka temperatuurist (konstantsete välisparameetrite puhul).
Selliseid lõpmata väikesi suurusi, mis ei ole täisdiferent-
siaalid, tähistame sümboliga δ (näit. δW). Erandiks on
argumendi kasv, mida võib tähistada ükskõik millisega süm-
bolitest α, δ, Δ .

Funktsionaalseid seoseid

$$\begin{aligned} y_i &= f_i(X_1, X_2, \dots, X_n, t) \\ \text{või} \quad F_i(y_i, X_1, X_2, \dots, X_n, t) &= 0, \end{aligned} \quad (1.13)$$

mis määravad üldistatud jõududeks olevate olekuparameetri-
te sõltuvuse sõltumatutest parameetritest, nimetatakse ole-
kuvõrranditeks.

Edaspidistes rakendustes me käsitleme peamiselt liht-
samaid süsteeme (gaas, vedelikud, isotroopsed tahked kehad)
väliste väljade puudumisel. Need süsteemid on kahe vabadus-
astmega, kusjuures sõltumatuteks parameetriteks on harili-
kult ruumala V ja temperatuur t . Olekuvõrrandiks on
sel juhul funktsionaalne seos temperatuuri, rõhu ja ruumala
vahel

$$f(p, V, t) = 0. \quad (1.13')$$

Sellistest olekuvõrranditest on tuntuim ideaalse gaasi olekuvõrrand (1.5), millele küllalt hästi alluvad ka reaalsed gaasid väikestei rõhkudel

$$pV = nRT' \quad \text{või} \quad p\nu = RT', \quad (1.5')$$

kus ν on gaasi moolruumala (või kilomoolruumala).

Täpsemaks gaasi olekuvõrrandiks on hollandi füüsiku J. D. van der Waalsi (1837 - 1923) formuleeritud ja tema nime kandev võrrand

$$(p + \frac{a}{\nu^2})(\nu - b) = RT', \quad (1.14)$$

mis kirjeldab reaalseid gaase kvalitatiivselt õigesti, ehkki kvantitatiivne kooskõla katsetega jätab sageli palju soovida.

Kuitahes hea kooskõla katsetega võib saavutada, kui kasutada olekuvõrrandit nn. standardkujul

$$p\nu = RT' (1 + \frac{A(T')}{\nu} + \frac{B(T')}{\nu^2} + \frac{C(T')}{\nu^3} + \dots) \quad (1.15)$$

ja võtta selles küllalt palju liikmeid. A, B, C, \dots (neid nimetatakse viriaalkoefitsientideks) on sobivalt valitud funktsioonid temperatuurist.

Ü l e s a n d e i d .

1. Kolm suurust X, Y, Z on seotud võrrandiga $f(X, Y, Z) = 0$. Tõestada, et

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z \left(\frac{\partial Z}{\partial X}\right)_Y \left(\frac{\partial Y}{\partial Z}\right)_X = -1$$

2. Kasutades eelmise ülesande tulemust näidata, et ruumpaisumiskoeffitsient $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$, rõhu termiline koeffitsient $\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$ ja kokkusurutavus $\gamma = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$ rahuldavad järgmist tingimust $P\gamma\beta = \alpha$.

3. Arvutada van der Waalsi gaasi ruumpaisumiskoeffitsient α , rõhu termiline koeffitsient β ja kokkusurutavus γ ning seos α ja γ vahel.

4. Leida van der Waalsi võrrandi (1.11), Clausiuse võrrandi

$$\left(P + \frac{a}{T'(v+c)^2} \right) (v-b) = RT', \quad (1)$$

Berthelot' võrrandi

$$\left(P + \frac{a}{T'v^2} \right) (v-b) = RT', \quad (2)$$

ja Diterichi võrrandite

$$P(v-b) = RT' e^{-\frac{a}{RT'v}} \quad (3)$$

ning

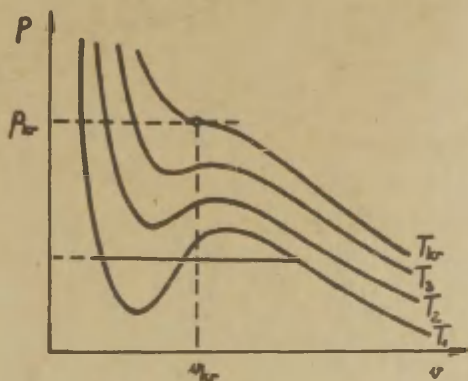
$$\left(P + \frac{a}{v^{5/3}} \right) (v-b) = RT' \quad (4)$$

standardkujud.

M ä r k u s . Lahendada vastavad olekuvõrrandid rõhu P suhtes ja arendada tulemused ritta $\frac{1}{v}$ astmete järgi.

5. Küllalt madalate temperatuuride korral on van der Waalsi gaasi isotermidel (vt. joon. 1) kaks ekstreemumit: miinum kujutab puhta vedeliku kõige väiksema tihedusega olekut antud temperatuuril (ülekuumendatud vedelik), maksimum - auru kõige suurema tihedusega olekut (maksimaal-

selt üleküllastatud aur). Ekstreemumeid ühendav isoterml haru kujutab olekuid, milles puhas gaas või vedelik ei



Joon. 1.

saa eksisteerida. Temperatuuri tõus-tes isothermide ekst-reemumkohad lähenevad üksteisele, kuni tem-peratuuril $T = T_{kr}$ ekstreemumid ühtivad. Seda olekut nimetatak-se kriitiliseks ole-kuks. Arvutada van der Waalsi gaasi kriitili-

se oleku parameetrid T_{kr} , p_{kr} ja v_{kr} ning leida seos nende vahel.

M ä r k u s . Kriitilise oleku korral on lisaks oleku-võrrandile $f(T_{kr}, v_{kr}, p_{kr}) = 0$ rahuldatud veel seosed $(\frac{\partial p}{\partial v})_{T_{kr}} = 0$ ja $(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2})_{T_{kr}} = 0$ (isotermil on horisontaalse puutujaga käänupunkt).

V a s t u s . $v_{kr} = 3b$, $T_{kr} = \frac{8a}{27br}$, $p_{kr} = \frac{a}{27b^2}$ ja $p_{kr} v_{kr} = \frac{3}{8} RT_{kr}$ (1). Saadud seos (1) ei ole eksperimendi-ga kuigi heas kooskõlas (vt. tabel)

| Aine | $T'_{kr} (^{\circ}K)$ | $p_{kr} (atm)$ | $\frac{1}{v_{kr}} (\frac{kg}{m^3})$ | $\frac{8}{3} \frac{p_{kr} v_{kr}}{T_{kr} R}$ |
|------------------|-----------------------|----------------|-------------------------------------|--|
| N ₂ | 126,2 | 33,5 | 311 | 0,78 |
| O ₂ | 154,8 | 50,1 | 410 | 0,82 |
| CO ₂ | 304,2 | 72,9 | 468 | 0,73 |
| H ₂ O | 647,4 | 217,7 | 320 | 0,62 |

6. Leida van der Waalsi võrrand taandatud parameetrites.

M ä r k u s . Taandatud parameetrid on defineeritud järgmiselt: $\pi = \frac{p}{p_{cr}}$, $v = \frac{v}{v_{cr}}$, $\tau = \frac{T}{T_{cr}}$.

$$V a s t u s . \left(\pi + \frac{3}{v^2}\right)(3v - 1) = 8\tau.$$

Saadud võrrand, erinevalt van der Waalsi võrrandist, ei sisalda ühtegi ainet iseloomustavat konstanti. Niisiis eeldusel, et reaalne gaas allub van der Waalsi võrrandile, on võrrand taandatud parameetrites universaalne, s. t. kui mingis olekus on kahe erineva aine kaks taandatud parameetrit võrdsed, siis on võrdsed ka nende ainete kolmandad taandatud parameetrid (vastavate olekute seadus).

7. Leida ülesandes 4 toodud olekuvõrranditele (1)–(4) alluvate gaaside kriitilised parameetrid ja seosed kriitiliste parameetrite vahel.

V a s t u s .

$$1) \quad T_{cr}^{1,2} = \frac{8a}{27(b+c)R}; \quad p_{cr}^2 = \frac{Ra}{216(b+c)^3};$$

$$v_{cr} = 3b + 2c;$$

$$2) \quad T_{cr}^{1,2} = \frac{8a}{27bR}; \quad p_{cr}^2 = \frac{Ra}{216b^3}; \quad v_{cr} = 3b;$$

$$3) \quad T_{cr}^{1,2} = \frac{a}{4Rb}; \quad p_{cr} = \frac{a}{4e^2b^2}; \quad v_{cr} = 2b; \quad p_{cr}v_{cr} = \frac{2}{e^2}RT_{cr}^{1,2};$$

$$4) \quad T_{cr}^{1,2} = \frac{15a}{16R(4b)^{4/3}}; \quad p_{cr} = \frac{a}{4(4b)^{5/3}}; \quad v_{cr} = 4b;$$

$$p_{cr}v_{cr} = \frac{4}{15}RT_{cr}^{1,2}.$$

8. Urida, kas olekuvõrrandile

$$p_v = RT' \left(1 + \frac{A}{v} + \frac{B}{v^2} \right)$$

(A ja B - konstandid) alluval süsteemil on kriitiline olek A ja B igasuguste väärtuste korral.

V a s t u s . Kriitiline olek on olemas vaid siis, kui $A^2 = 3B$.

9. Leida vedeliku olekuvõrrand, kui kokkusurutavus $\gamma = K[1 + \ell(T - T_0)]$ ja ruumpaisumiskoeffitsient $\alpha = A(1 - \alpha p)$. Sellele olekuvõrrandile alluv vedelik on kinnises anum, kus temperatuur $T_0 = 273^\circ \text{ K}$ ja rõhk $p_0 = 0$. Kui palju tuleb tõsta vedeliku temperatuuri, et rõhk kasvaks 100 atmosfäärini ($K = 2,52 \cdot 10^{-5} \text{ atm}^{-1}$, $\ell = 2 \cdot 10^{-3} \text{ deg}^{-1}$, $T_0 = 273^\circ \text{ K}$, $A = 4,2 \cdot 10^{-4} \text{ deg}^{-1}$, $\alpha = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ atm}^{-1}$).

V a s t u s . $\ln \frac{V}{V_0} = A(1 - \alpha p_0)(T - T_0) - [K + A\ell(T - T_0)](p - p_0)$, temperatuuri tuleb tõsta $6,1^\circ$ võrra.

II p e a t ü k k .

TERMODÜNAAMIKA I PRINTSIIP.

SELLE RAKENDUSI.

§ 1. Siseenergia.

Termodünaamika I printsiip kujutab energia jäävuse ja muundumise seaduse ühte erikuju, mis on sobiv soojusnähtuste kirjeldamiseks. Energia jäävuse ja muundumise seaduse formuleerimine on mitme teadlaste põlvkonna uurimuste resultaat. Üheks esimeseks tähtsamaks etapiks oli mehaanilise liikumisega seotud jäävuse seaduste formuleerimine - R. Descartes'i (1596 - 1650), G. W. Leibnitzi (1646 - 1716), Johann Bernoulli (1667 - 1748) jt. poolt.

Sellega koos pääses XVIII sajandi I poolel lõplikult võidule veendumus, et mehaaniline igiliikur (perpetuum mobile) kui masin, mis teeb tööd mitte millegi arvel,* on võimatu. Üheks ametlikuks aktiks on mulde ka Pariisi Teaduste Akadeemia otsus 1755. aastast lõpetada igiliikuri projektide (samuti ka ringi kvadratuuri ja filosoofilise kivi leidmisele pühendatud tööde) läbivaatamine. M.V. Lomonossov (1711 - 1765) seostab 1748. aastal mehaanilise liikumise jäävuse seaduse aine jäävuse seadusega. Lõpule-

* Tänapäeva terminoloogia järgi, mis pärineb W.Ostwaldilt (1853-1932), nimetame sellist masinat I liiki igiliikuriks.

viivaks etapiks olid aastad 1842 - 1850, mil rida uurijaid J.R. Mayer (1814 - 1878), J.P. Joule (1818 - 1889) ja H. Helmholtz (1821 - 1894), avastasid soojust ja töö ekvivalentsuse ja määrasid töö ja soojusühikute arvulise vastavuse. Tõsi küll, nagu selgus S. Carnot (1796 - 1832) märkmetest, jõudis tema juba 1830. a. energia jäävuse seaduse formuleerimiseni ning arvutas umbes samal meetodil nagu tosin aastaid hiljem Mayer ka töö termilise ekvivalendi. Ent need märkmed said teadusemaailmale kättesaadavaks alles 1878. a. ja publitseeriti täielikult 1927. a. Ehkki kaasaegne relativistlik füüsika ühendab energia jäävuse seaduse teise klassikalise füüsika põhiprintsiibiga - aine jäävuse seadusega, võime neid vaadelda termodünaamikale iseloomulike probleemide käsitlemisel siiski kahe sõltumatu seadusena.

Termodünaamika loogilises struktuuris on eriti oluline asjaolu, et energia jäävuse seadusest järeldub ühe uue olekufunktsiooni - siseenergia olemasolu. Selleks vaatleme süsteemi poolt üleminekul ühest olekust (1) teise (2) tehtud tööd W_{12} . Kui süsteem on adiabaatiliselt isoleeritud, siis peab samal ajal süsteemi energilavaru vähenema suuruse W_{12} võrra. Seega

$$W_{12} = E_1 - E_2, \quad (2.1)$$

kus E_1 ja E_2 on süsteemi energia väärtused olekutes 1 ja 2. Üldisemal juhul tuleb energia bilansis arvestada ka soojusvahetust süsteemi ja väliskeskkonna vahel, energia jäävuse seadus avalduks siis nii

$$W_{12} = E_1 - E_2 + Q_{12}, \quad (2.2)$$

kus Q_{12} on süsteemile antav soojushulk mõõdetuna tööühikutes. Termodünaamika probleemide analüüsimiseks on otstarbekas eraldada süsteemi koguergiast süsteemi kui terviku kineetiline ja potentsiaalne energia (E_{kin} ja E_{pot}), mis sõltuvad kogu süsteemi liikumiskiirusest ja asendist ruumis. Nagu on teada soojuse elementaarsest kineetilise teooriast, kujutab ülejäänud osa energias süsteemi kuuluvate aatomite ja molekulide kaootilise soojusliikumise energiat. Kui puuduvad välised väljad, sõltub see energia temperatuurist, ruumalast, keemilisest koosseisust ja agregaatoleku tüübist ning nimetame teda siseenergiaks (tähis U). Soojusnähtuste uurimisel tavaliselt piirdutaksegi selliste juhtudega, kus süsteemi kui terviku kineetiline ja potentsiaalne energia jäävad konstantseteks. Sel juhul võime lugeda, et $E_{pot} = 0$, sest potentsiaalne energia on määratud aditiivse konstandi täpsusega, ning vabalt lisaks uuritava süsteemiga kaasaliikuva taustsüsteemi, saavutame, et ka $E_{kin} = 0$. Loomulikult saab mitmesuguste interaktsioonide tulemusena muutuda vaid selliste süsteemide siseenergia, seega (2.2) asemel saaksime seose

$$W_{12} = U_1 - U_2 + Q_{12}, \quad (2.3)$$

ehk diferentsiaalkujul

$$\delta W = \delta Q - dU. \quad (2.3')$$

Energia jäävuse seadusest järeldub ka, et siseenergia on olekufunktsioon, s. t. tema väärtus on üheselt määratud süsteemi olekuga, kuid ei sõltu sellest, kuidas sattus süs-

teem antud olekusse. Kui süsteemi siseenergial antud olekus oleks näiteks kaks erinevat väärtust, siis võiks niisugune süsteem vastavalt seosele (2.1) ka adiabaatiliselt isoleerituna teha tööd selle siseenergia vahe arvel, nii et süsteemi olekus ei toimuks seejuures mitte mingisuguseid muutusi. Niisuguse süsteemi, mis võiks teha tööd sisuliselt mitte millegi arvel, nn. I liiki perpetuum mobile olemasolu aga on vastuolus energia jäävuse printsiibiga. Ülalöeldu on õige, kui on fikseeritud seisund, milles siseenergiat loeme nulliks, sest (2.2) või (2.3') määrab vaid siseenergia muutuse, siseenergia enese aga ainult konstandi täpsusega.

Et siseenergia on olekufunktsioon, siis tema lõpmata väike muutus on täisdiferentsiaal (märgime dU). Seosest (2.3) on näha, et soojushulga muutus δQ ei saa olla täisdiferentsiaal, seega süsteemile antav soojushulk ei ole määratud alg- ja lõppolekutega, vaid sõltub üleminekuprotsessi konkreetsest käigust.

Üksikutest osasüsteemidest koosneva liitsüsteemi siseenergiat loeme võrdseks allsüsteemide siseenergiate summaga

$$U = \sum_i U_i. \quad (2.4)$$

Tuleb märkida, et seos (2.4) ei ole absoluutse iseloomuga, kuna ta ei arvesta vastastikuse mõju energiat. Ta kehtib seda täpsemini, mida väiksem on liitsüsteemi kuuluvate osasüsteemide omavahelise vastastikuse mõju energia võrreldes süsteemi koguenergiaga. Viimane tingimus on aga täidetud ül-

diseIt seda paremini, mida suuremad on osasüsteemid.

Seosed (2.3) ja (2.3') kujutavadki termodünaamika I printsiibi matemaatilist formuleeringut. Alljärgnevalt vaatleme mõningaid selle rakendusi.

§ 2. Soojusmahtuvus, erisoojused ja varjatud soojused.

Süsteemi soojusmahtuvuse mõõduks on süsteemile antud soojushulga suhe tema poolt esilekutsutud temperatuuri muutusesse

$$C = \frac{\delta Q}{\delta t} . \quad (2.5)$$

Et soojusmahtuvus on aditiivne suurus, siis on üksikute ainete iseloomustamiseks otstarbekam kasutada temale vastavaid intensiivseid suursi: moolsoojust (soojusmahtuvus (kilo)mooli kohta) C või erisoojust (soojusmahtuvus massiühiku kohta) C^* . Soojusmahtuvuse definitsioon (2.5) ei ole siiski ühene, kuna δQ sõltub protsessi liigist. Seetõttu võib C omada mistahes reaalarvulisi väärtusi. Näiteks C on isotermilisel protsessil $\pm \infty$, adiabaatilisel protsessil null jne.

Erisoojuse ja soojusmahtuvuse üheseks määramiseks peab fikseerima, millistes tingimustes soojushulk δQ viiakse süsteemi. Olulisemad on isohoorne ja isobaarne soojusmahtuvus.

Isohoorne soojusmahtuvus ($V = \text{const}$ ehk $dV = 0$)

$$C_v = \frac{\delta Q_v}{\delta t} = \frac{(dU + p dV)_v}{\delta t} = \left(\frac{\partial U}{\partial t} \right)_v . \quad (2.6)$$

Kuna U on olekufunktsioon, on C_v üheselt määratud.

Isobaarne soojusmahtuvus

$$C_p = \frac{\delta Q_p}{\delta t} = \frac{(dU + p dV)_p}{dt} = \frac{[d(U + pV) - V dp]_p}{dt} = \left(\frac{\partial H}{\partial t}\right)_p, \quad (2.7)$$

kus sümbol H tähistab uut olekufunktsiooni, entalpiat

$$H = U + pV. \quad (2.8)$$

Suurused C_p ja C_v ei ole sõlturatud, nende vahelise seose leidmiseks lähtume siseenergia täisdiferentsiaalset muutujates t ja V

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_v dt + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_t dV, \quad (2.9)$$

mille asetame C_p definitsioonivalemisse (2.7).

Saame

$$C_p = \frac{\delta Q_p}{\delta t} = \left(\frac{\partial H}{\partial t}\right)_p = \frac{[(\frac{\partial U}{\partial t})_v dt + (\frac{\partial U}{\partial V})_t dV + d(pV)]_p}{dt} = C_v + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_t + p\right] \left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p. \quad (2.10)$$

Esimene lisaliige seoses (2.10) $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_t \left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p$ annab soojushulga, mis kompenseerib ruumala muutumisega kaasneva siseenergia muutumise. Teine liige $p \left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p$ annab soojushulga, mis muundub paisumisel tööks.

Rakendades valemit (2.10) ideaalsele gaasile $pV = RT$, saame Mayeri valemi

$$c_p = c_v + R, \quad (2.10')$$

kui peame silmas, et ideaalse gaasi siseenergia ei sõltu ruumalast.

Kombineerides seoseid (2.3') ja (2.9) adiabaatilise protsessi tingimusega $\delta Q = 0$, saame kergesti adiabaadi diferentsiaalvõrrandi

$$\left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_V dt + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_t + p\right] dV = 0$$

ehk

$$C_v dt + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_t + p\right] dV = 0. \quad (2.11)$$

Kasutades seost (2.10), saame diferentsiaalvõrrandi (2.11) anda kujul:

$$dt + (\kappa - 1) \left(\frac{\partial t}{\partial V}\right)_p dV = 0, \quad (2.11')$$

kus

$$\kappa = \frac{C_p}{C_v}. \quad (2.12'')$$

Et osatuletises $\left(\frac{\partial t}{\partial V}\right)_p$ on sõltumatuteks muutujateks V ja p , siis tuleks neist viimane olekuvõrrandi abil avaldada t ja V kaudu. Otstarbekam on teha vastav asendus juba üldkujul. Olekuvõrrandi $p = p(t, V)$ täisdiferentsiaali avaldisest saame, eeldusel, et p on konstantne,

$$\left(\frac{\partial t}{\partial V}\right)_p = - \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_t}{\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_V} \quad (2.12)$$

(vt. ka ülesanne 1 I ptk.). Asetades (2.12) võrrandisse (2.11') omandab see järgmise kuju:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_V dt + (1 - \kappa) \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_t dV = 0, \quad (2.12')$$

kus sõltumatuteks muutujateks on tõepoolest t ja V . Olekuvõrrandi abil võime anda adiabaadi võrrandi ka muutujates t, p või p, V (vt. ülesanne 1).

Soojusmahtuvuse kõrval leiab kasutamist ka varjatud soojuse Λ_{x_k} mõiste - see on soojushulk, mis kulub mingi välise parameetri muutmiseks ühiku võrra eeldusel, et temperatuur ja kõik ülejäänud välised parameetrid jäävad

konstantseteks

$$\Lambda_{x_i} = \left(\frac{\partial Q}{\partial X_i} \right)_{t, \bar{x}_i} . \quad (2.13)$$

Kasutades varjatud soojuse mõistet, võime anda süsteemi viidava soojuse üldavaldise järgmiselt:

$$\begin{aligned} \delta Q &= dU + \sum_i y_i dX_i = \left(\frac{\partial U}{\partial t} \right)_{x_1, \dots, x_n} dt + \sum_i \left[\left(\frac{\partial U}{\partial X_i} \right)_{t, \bar{x}_i} + \right. \\ &\quad \left. + y_i \right] dX_i = C_{x_1, \dots, x_n} dt + \sum_i \Lambda_{x_i} dX_i . \end{aligned} \quad (2.13')$$

§ 3. Termodünaamika I printsiibi rakendusi termokeemias.

(2.3) järgi neeldub keemilisel reaktsioonil soojus

$$Q_{12} = U_2 - U_1 + W_{12} .$$

Analüüsime lähemalt juhtu, kus süsteemi töö on seotud ainult süsteemi paisumisega, s. t. $W_{12} = \int_1^2 p dV$.

Isohoorse protsessi korral ($V = \text{const.}$)

$$Q_{12}^{(V)} = U_2 - U_1 = \Delta U . \quad (2.14)$$

Isobaarse protsessi korral aga

$$Q_{12}^{(p)} = U_2 - U_1 + p(V_2 - V_1) = H_2 - H_1 = \Delta H . \quad (2.14')$$

Et U ja H on olekufunktsioonid, siis isohoorse või isobaarse keemilise protsessi reaktsioonisoojus sõltub vaid süsteemi alg- ja lõppolekust. mitte aga sellest, kuidas (s. t.

* Sümbol \bar{X}_i indeksina tähendab, et vastava avaldise arvutamisel on konstantsed kõik parameetrid X_1, X_2, \dots, X_n peale parameetri X_i .

milliste vahepealsete ühendite ja vaheolekute kaudu) on
ta viidud algolekust lõppolekusse (H e s s i s e a -
 d u s)*.

Vaatleme nüüd Hessi seaduse rakendusena reaktsiooni-
 soojuse sõltuvust temperatuurist. Alguses soojendame alg-
 süsteemi dt võrra, selleks kulub soojust $C^{(a)}dt$ ($C^{(a)}$ -alg-
 koostise soojusmahtuvus; sõltuvalt protsessi iseloomust
 võib see olla kas isohoorne või isobaarne soojusmahtuvus).
 Keemiline reaktsioon toimub temperatuuril $t + dt$, see-
 juures neeldub soojust $Q(t+dt) = Q(t) + dQ(t)$. Seega kogu neel-
 dunud soojus on

$$C^{(a)}dt + Q(t) + dQ(t). \quad (A)$$

Vahetame nüüd toimingu järjekorra, s. t. toimugu
 keemiline reaktsioon temperatuuril t , pärast aga soojen-
 dame lõpp-produkte temperatuurini $t + dt$. Selleks kulub
 soojushulk

$$C^{(e)}dt + Q(t) \quad (B)$$

($C^{(e)}$ - lõpp-produktide soojusmahtuvus).

Hessi seaduse põhjal on soojushulgad (A) ja (B) võrd-
 sed, seega

$$dQ(t) = C^{(e)}dt - C^{(a)}dt \quad \text{ehk} \quad \frac{dQ(t)}{dt} = C^{(e)} - C^{(a)}. \quad (2.15)$$

Saadud võrrand, mille esimesena tuletas G. Kirchhoff (1824-
 1887) ja mida nimetatakse Kirchhoffi võrrandiks, määrabki
 reaktsioonisoojuse sõltuvuse temperatuurist.

* Seaduse avastas oma eksperimentaalsete uurimuste
 põhjal 1840.a. Peterburi keemiaprofessor H. Hess (1802-
 1850).

Ü l e s a n d e i d .

1. Leida adiabaadi diferentsiaalvõrrand muutujates p , V ja p, t .

M ä r k u s . Lähtuda võrrandist (2.11') või (2.12'), kasutades ülesande 1 (II ptk.) tulemust.

V a s t u s .

$$\left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_V dp + \kappa \left(\frac{\partial t}{\partial V}\right)_p dV = 0,$$

$$\kappa \left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p dt + (\kappa - 1) \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_t dp = 0.$$

2. Arvutada ideaalse gaasi adiabaadi võrrand eeldusel, et $C_V = \text{const.}$

V a s t u s . $T' V^{\kappa-1} = \text{const}$

3. Näidata, et homogeenses raskusväljas asuva lõpmata kõrge ideaalse gaasi samba soojusmahtuvus on C_p .

M ä r k u s . Homogeenses raskusväljas asuva gaasi tihedus allub baromeetrilisele valemile $\rho(z) = \rho(0) \exp\left(-\frac{Mgz}{RT}\right)$, kus M - molekulaar. Otsitav erisoojus $c = \frac{\partial E}{\partial T}$, kus E on gaasisamba koguenergia, s. t. ideaalse gaasi siseenergia $U(T)$, mis sõltub temperatuurist, ja potentsiaalse energia summa.

4. Kõrguse kasvades atmosfääri madalamate kihtide (troposfääri) temperatuur langeb monotoonselt. Seda põhjustavad konvektsioonivoolud. Tõusvad õhumassid, sattudes madalama rõhuga alasse, paisuvad, langevad õhumassid tõmbuvad kokku. Arvestades õhu väikest soojusjuhtivust võib lugeda paisumist või kokkutõmbumist konvektsioonivooludes adiabaatiliseks. Arvutada temperatuuri gradient $\left(\frac{\partial t}{\partial z}\right)_{\text{adiab.}}$ sellises õhumassis,

eeldades, et raskusväli on homogeenne ja õhk on ideaalne gaas.

M ä r k u s . Baromeetriline valem seob rõhu muutuse õhumassis kõrguse muutumisega $dp = -\rho g dz$ (1). Tihedus ρ on olekuvõrrandi kaudu avaldatav õhu molekulkaalu M , rõhu p ja temperatuuri t kaudu, kuna ideaalse gaasi adiaabaadi diferentsiaalvõrrandi (vt. ülesanne 1) abil saame baromeetrilisest valemist elimineerida rõhu diferentsiaali dp . Numbrilisel arvutamisel võtta $\kappa = 1,4$; $g = 980 \frac{\text{cm}}{\text{s}^2}$; $M = 29$; $R = 8,3 \cdot 10^7 \frac{\text{erg}}{\text{deg} \cdot \text{mol}}$.

V a s t u s . $\left(\frac{\partial t}{\partial z}\right)_{\text{adiab.}} = -\frac{\kappa-1}{\kappa} \frac{Mg}{R} = -9,8 \frac{\text{deg}}{\text{cm}}.$

5. Tõestada, et ühtlase rõhu all asuva meelevaldse homogeense süsteemi isotermliline ja adiaabaatiline kokkusurutatavus on seotud järgmise valemiga:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{\text{adiab.}} = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_t \frac{C_V}{C_p} = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_t \frac{1}{\kappa}.$$

M ä r k u s . Adiaabaadi võrrandist (2.11') ja temperatuuri täisdiferentsiaali avaldisest $dt = \left(\frac{\partial t}{\partial V}\right)_p dV + \left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_V dp$ elimineerida dt , ühtlasi pidada silmas identsust

$$\left(\frac{\partial t}{\partial V}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_t \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_V = -1. \quad (\text{vt. ülesanne 1, I ptk.}).$$

6. Varrast pikkusega ℓ venitab jõud P . Tõestada, et elastse deformatsiooni korral on isotermliline ja adiaabaatiline elastsuskoeffitsient $\frac{1}{\ell} \frac{\partial \ell}{\partial P}$ seotud järgmiselt:

$$\left(\frac{\partial \ell}{\partial P}\right)_{\text{adiab.}} = \frac{C_\ell}{C_p} \left(\frac{\partial \ell}{\partial P}\right)_t.$$

kus C_ℓ ja C_p on soojusmahtuvused konstantse pikkuse ja konstantse venitava jõu korral (elastse deformatsiooni pu-

hul sõltub varda pikkus l ainult jõust P ja temperatuurist t).

M ä r k u s . Lähtudes seosest $dQ = dU - Pd\ell$ (1), saab defineerida C_ℓ ja C_P (vt. II ptk., § 2)

$$C_\ell = \left(\frac{\partial U}{\partial \ell}\right)_t; \quad C_P = C_\ell + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial \ell}\right)_t - P\right] \left(\frac{\partial \ell}{\partial t}\right)_P, \quad (2)$$

mida kasutades seos (1) omandab kuju

$$dQ = C_P \left(\frac{\partial \ell}{\partial t}\right)_P dt + C_\ell \left(\frac{\partial \ell}{\partial P}\right)_t dP.$$

Adiabaadi tingimuse $dQ = 0$ ja ülesande 1 (I ptk.) tulemu-
se kasutamine viibki sihile.

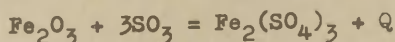
7. Ühe mooli (18 g) vee aurustamisel 100°C juures suureneb ruumala $30\,186 \text{ cm}^3$ võrra. Kui suur on töö aurustamisel, kui välisrõhk $p = 1 \text{ Atm} = 1,013 \cdot 10^6 \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}$.

V a s t u s . $W = 3037,8 \text{ J}$.

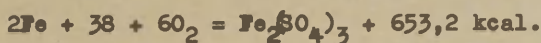
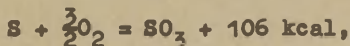
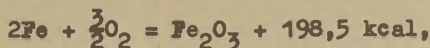
8. Formuleerida termodünaamika I printsiip dielektriku ruumiühiku kohta, kui dielektrik asub välises konstant-
ses elektriväljas, eeldades, et vektorid \vec{E} ja \vec{D} on pa-
ralleelsed ja eriruumala konstantne.

M ä r k u s . Elementaarne töö dielektriku ruumiühiku kohta on $dW = -\frac{1}{4\pi} \vec{E} d\vec{D}$. Dielektriku ruumiühiku energia $E = U + \frac{E^2}{8\pi}$, kus U on süsteemi siseenergia elektri-
välja puudumisel, $\frac{E^2}{8\pi}$ - elektrostaatilise välja energia. Pidades silmas seost $\vec{D} = \vec{E} + 4\pi\vec{P}$ (\vec{P} - polarisatsiooni vektor), saame $dQ = dU - E dP$.

9. Kasutades Hessi seadust arvutada reaktsiooni



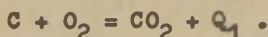
soojusefekt Q , kui



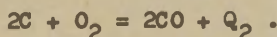
V a e t u a .

$$Q = 136,7 \text{ kcal}.$$

10. Hapniku liias põleb süsinik täielikult



$Q_1 = -97 \text{ kcal}$ 1 mooli CO_2 kohta (Q_1 on negatiivne, sest soojus eraldub). Väheses hapnikus toimub mittetäielik põlemine vastavalt võrrandile



Reaktsioonisoojust Q_2 on otseselt tülikas määrata, kuna põlemisel kaasneb reaktsiooniga (2) ka reaktsioon (1). Arvutada Hessi seaduse abil reaktsioonisoojus Q_2 , teades, et vingugaasi CO põlemisel eraldub 68 kcal ühe mooli CO_2 kohta.

11. Üks täpsemaid meetodeid erisoojuste suhte $\alpha = \frac{c_F}{c_V}$ määramiseks gaasides tugineb hääle kiiruse mõõtmisele uuritavas gaasis. Leida seos hääle levimiskiiruse u , α ja isotermilise kokkusurutavuse $\gamma = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_t$ vahel! Milline on hääle kiirus ideaalses gaasis?

M ä r k u s . Pikilainete levimiskiirus keskkonnas $u = \sqrt{\frac{\epsilon}{\rho}}$, kus ϵ on keskkonna elastsusmoodul (kokkusurutavuse pöördväärtus). Häälelainetes vahelduvad gaasi hõrenemised ja tihenemised (gaasi paisumine ja kokkusurumine)

nii kiiresti, et võime soojusvahetuse jätta arvestamata. Seega on hääle levimise protsess adiabaatiline. ϵ_{adiab} leidmiseks kasutada ülesande 5 tulemust.

V a s t u s .

$$\mu = \sqrt{\frac{E}{\rho}}, \quad \mu_{\text{ad}} = \sqrt{\frac{E}{M}}.$$

12. Polütroopseteks nimetatakse konstantse erisoojusega toimuvaid protsesse. Polütroopsete protsesside erijuhuks on adiabaatiline protsess $c = 0$, samuti ka isotermliline protsess $c = \infty$. Tuletada polütroobi diferentsiaalvõrrand muutujates p, v ja t, v . Integreerida see võrrand ideaalse gaasi erijuhul ($C_p = \text{const}$, $C_v = \text{const}$).

M ä r k u s . Kasutada sama metoodikat mis adiabaadi diferentsiaalvõrrandite leidmisel, pidades silmas, et

$$\frac{dQ}{dt} = C = \text{const}.$$

V a s t u s .

$$\left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_v dp + \frac{C_p - C}{C_v - C} \left(\frac{\partial t}{\partial v}\right)_p dv = 0.$$

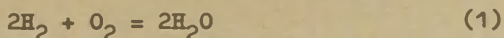
$p v^n = \text{const}$, kus $n = \frac{C_p - C}{C_v - C}$ (polütroobi astendaja).

13. 5 m^2 õhku temperatuuril $t_1 = 60^\circ \text{C}$ ja rõhu all $p_1 = 4 \text{ atm}$ lastakse paisuda kolmekordse ruumalani ja rõhuni 1 atm . Arvutada polütroobi astendaja n , gaasi paisumistöö, gaasile antud soojushulk ja tema siseenergia muutus. Eeldada, et õhk allub ideaalse gaasi olekuvõrrandile ja erisoojused C_p ja C_v on konstantsed ($\kappa = 1,4$) (vt. eelmine ülesanne).

V a s t u s . $\Delta W = 192\,300 \text{ kGm}$, $\Delta Q = 157 \text{ kcal}$,

$$\Delta U = -293 \text{ kcal}, \quad n = 1,26.$$

14. Ühe mooli vee tekkimisel eraldub reaktsioonil



68,4 kcal soojust, vee aurustumissoojus on $9,5 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$. Arvutada reaktsioonil (1) eralduv soojus, kui reaktsiooni tulemusena tekib veeaur.

V a s t u s . $58,9 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$.

15. Metaani CH_4 täielikul põlemisel $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ eraldub soojus $Q_1 = 211,9 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$, vee tekkel $Q_2 = 68,4 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ (vt. eelmine ülesanne) ja süsiniku täielikul põlemisel $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$: $Q_3 = 97 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$. Milline on soojusefekt metaani saamisel tahkest süsinikust ja gaasilisest vesinikust $\text{C} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_4$.

V a s t u s . Eraldub soojust $Q = 21,9 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$.

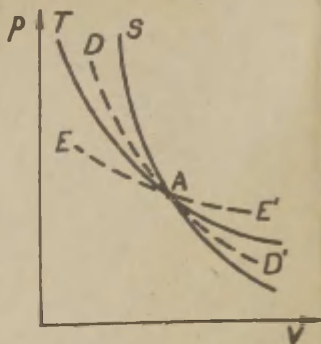
16. Kui palju muutub eralduv soojushulk ühe mooli vesiniku põlemisel veeks, kui reaktsiooni temperatuur suureneb 1 kraadi võrra.

M ä r k u s . Reaktsioon toimugu konstantse rõhu all, kusjuures nii vesiniku kui ka hapniku molaarne erisoojus $c_p = 7 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{deg}}$. Arvutustel kasutada Kirchhoffi võrrandit (2.15).

V a s t u s . Eralduv soojushulk väheneb 7,5 cal võrra.

17. pV-diagrammil läbivad punkti A ideaalse gaasi isoterm T ja adiabaat S (vt. joon. 2). Näidata, et iga polütroopiline protsess, mida kirjeldavad sellel diagrammil kõverad DAD', toimub negatiivse erisoojusega, protsess EAE' - positiivse erisoojusega.

M ä r k u s . Näidata, et
 ideaalse gaasi adiabaatide $pV^\gamma =$
 $= \text{const}$ korral kasvab koos kons-
 tandiga ka gaasi siseenergia.



Joon. 2.

III p e a t ü k k .

TERMODÜNAAMIKA II PRINTSIIP.

§ 1. Pööratavad ja mittepööratavad protsessid.

Termodünaamika meetodid võimaldavad uurida mitmesugus-
 te süsteemide käitumist tasakaaluolekus, kuna üleminekuprot-
 sesse uurib nn. füüsikaline kineetika. Seda põhjustab asja-
 olu, et süsteemi termodünaamilistel parameetritel (tempera-
 tuur, rõhk jne.) ei ole mõtet mittetasakaaluliste süsteemi-
 de korral. Ent siiski saab ka termodünaamika meetodite abil
 uurida suurt rühma üleminekuprotsesse nn. kvaasistaatilisi
 protsesse. Need on protsessid, mille käigus süsteemi para-
 meetrid muutuvad niivõrd aeglaselt, et igal momendil on süs-
 teem peaaegu termodünaamilise tasakaalu olekus, s. t. ole-
 kus, mis tekiks relaksatsiooniprotsessi tulemusena, kui het-
 kel τ vaadeldav protsess katkestada. Protsesse, mille

käigus juba oluliselt rikutakse tasakaaluolekut, nimetatakse mittestaatilisteks.

Analüüsime lähemalt, mille poolest erinevad mittestaatilised protsessid kvaasistaatilistest. Vaatleme konkreetse näitena süsteemi, mille moodustab õhutiheda kolviga varustatud silindrit täitev ideaalne gaas. Ühtlasi eeldame, et oma süsteemi võime soovi kohaselt viia kontakti termostaadiga* või sellest isoleerida. Algolekus olgu silindri ruumala V ja gaasi temperatuur võrdne termostaadi temperatuuriga. Isoleerime nüüd süsteemi ja suurendame väkkiirelt kolbi nihutades silindri ruumala ΔV võrra. Sellise kiire mittestaatilise protsessi tulemusena kaob meie süsteemis tasakaal, sest vahetult kolvi taga on gaasi tihedus väiksem kui esialgses ruumalas (see tiheduste erinevus on ilmselt seda suurem, mida kiiremini kolbi nihutasime). Tasakaal taastub alles relaksatsiooniaja Δt möödudes. Samast algolekust lähtudes ja süsteemi isoleerituna hoides võime süsteemi ruumala suurendada ΔV võrra ka aegamööda - ajavahemiku jooksul, mis on kaugelt suurem relaksatsiooniajast Δt . Sel juhul gaasi tihedus ühtlustub juba protsessi käigus ja kõik vaheolekud on tasakaalulised - protsess on kvaasistaatiline. Muide, mõlemal juhul on ka gaasi lõppolekud erinevad. Esimesel juhul gaas paisudes tööd ei teinud (gaas ainult liikus äranihutatud kolvile järele), ja seega tema siseenergia ei muutunud. Teisel juhul gaasi siseenergia väheneb paisumisel tehtud töö $p\Delta V$ arvel.

* Termostaadiks me nimetame niivõrd suure soojustahtuvusega süsteemi, mille temperatuuri ei suuda muuta vaatlusalustest protsessidest osavõtvad soojushulgad.

Eespool toodu põhjal võime kvaasistaatilisuse tingimusele anda järgmise matemaatilise kuju

$$\dot{V} \ll \frac{\Delta V}{\Delta \tau}, \quad (3.1)$$

kus \dot{V} on ruumala muutumise kiirus, ehk mistahes muutuva parameetri X_i korral

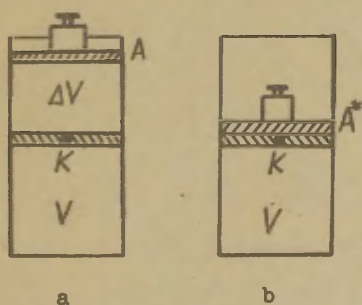
$$\dot{X}_i \ll \frac{\Delta X_i}{\Delta \tau}. \quad (3.1')$$

On selge, et teisel juhul võime kolvi vastupidise liikumise abil gaasi viia tagasi algolekusse nii, et me kordame kõiki esialgse protsessi vaheolekuid vastupidises järjekorras. Esimese protsessi mittetasakaalulist vaheolekut ei saa me gaasi kokkusurumisel kuidagi korrata. Me ütleme, et teine protsessidest on pööratav, esimene mitte.

Niisiis pööratavateks me nimetame protsesse, mis võivad toimuda ka esialgsele vastupidises suunas, nii et teel lõppolekust algolekusse korduvad kõik põhiprotsessi vaheolekud vastupidises järjekorras. Tihti kasutatakse pööratavuse mõiste teist, eelmisega ekvivalentset definitsiooni: pööratavaks me nimetame protsessi, mille korral on võimalik süsteemi tagasi viia lõppolekust algolekusse nii, et oma esialgsesse olekusse läheb ka süsteemi ümbritsev keskkond. On kerge veenduda, et kvaasistaatilised protsessid on alati pööratavad, kuna nad rahuldavad ükskõik kumma definitsiooni nõudeid.

Õeldu illustreerimiseks analüüsime eespool vaadeldud näidet edasi. Esimesel protsessil - kolvi kiirel nihutamisel - ei teinud silindris olev gaas tööd. Seda protses-

ai võiks kõigi tamale iseloomulike vaheolekutega realiseerida ka teisiti (vt. joon. 3^a). Silinder ruumalaga $V + \Delta V$ on jaotatud kahte ossa, ruumalas V asub gaas, ΔV on tühi. Pärast süsteemi isoleerimist termostaadist avame kraani K , mille tagajärjel toimubki gaasi paisumine ruumalasse $V + \Delta V$ ilma tööd tegemata. Gaasi tagasiviimiseks esialgsesse olekusse peab kolvil A asuv koormus tegema tööd $p\Delta V$. Selle töö arvel kasvab gaasi siseenergia ja temperatuur on pärast kokkusurumist ruumalani V kõrgem kui algolekus. Sama algoleku saavutamiseks tuleb meie süsteem viia uuesti kontakti termostaadiga, et ta annaks ära ülearuse soojuse. Sel viisil jõuab küll meie süsteem esialgsesse olekusse, kuid keskkonna olek pole enam endine: 1) alghetkel oli kolb koormusega ülemises asendis, nüüd on ta alumises asendis A' (vt. joon. 3b), 2) termostaat sai juurde teatud soojushulga (see soojushulk kompenseeribki koormuse potentsiaalse energia vähenemise).



Joon. 3.

Kolvi aeglasel väljanihutamisel teeb kolvis olev gaas tööd $p\Delta V$, ning kolvi aeglaseks tagasiviimiseks teeb keskkond gaasi kallal samuti tööd $p\Delta V$, mis suurendab vastupidise protsessi lõpuks gaasi siseenergia esialgse väärtuseni. Seega on

sellise kvaasistaatilise protsessi tulemusena uuritav süs-

teem tagasi viidud algolekusse, kuna väliskeskkonna kogu töö on null, siis koos vaatlusaluse süsteemiga viidi tagasi algolekusse ka keskkond (protsess on pööratav).

Tasakaalulised ja pööratavad protsessid on abstraktsioonid: kõigi looduses toimuvate protsessidega kaasnevad hõõrdumine ja soojusjuhtivus, mis muudavadki protsessid mittepööratavateks. Kuid tasakaaluliste protsesside uurimine võimaldab formuleerida ka reaalsete protsesside korral kehtivaid seaduspärasusi, luua teadlikult neid tingimusi, milles reaalsed protsessid annaksid soovitavaid tulemusi.

§ 2. Termodünaamika II printsiibi klassikalised formuleeringud.

Termodünaamika I printsiip väidab, et kõigi mõeldavate protsesside hulgast saavad realiseeruda vaid need, mis on kooskõlas energia jäävuse ja muundumise seadusega. See on n.-ö. reaalsete protsesside tarvilik tingimus. Selle kohaselt võiks aga ka pööramatu protsess toimuda nii päripidi-
ses kui ka vastupidises suunas. Piisav tingimus, mis võimaldab kõigi termodünaamika I printsiibiga lubatud protsesside hulgast välja valida need, mida tegelikkuses on võimalik realiseerida, ning ühtlasi otsustada, kas üks või teine protsess on pööratav või mitte, annabki termodünaamika II printsiip. See printsiip on XVIII sajandi lõpul ja XIX sajandi algul läbi viidud arvukate uurimuste resultaatide üli-

distuseks. Nende uurimuste eesmärgiks oli selgitada, millistel tingimustel võib soojusenergia muutuda mehhaaniliseks tööks ning neid ajendas üha kasvav ühiskondlik nõudmine täiuslikumate soojusjõumasinate järele.

Termodünaamika II printsiibi formuleeris esimesena S. Carnot 1824. a. Oma kuulsas töös "Arutlusi tule liikmapanevast jõust ja masinatest, mis suudavad seda jõudu arendada" jõuab ta järeldusele, et soojusjõumasin võib teha tööd ainult siis, kui on olemas vähemalt kaks erinevate temperatuuridega soojusallikat. Carnot' töö nõrgaks kohaks oli toetumine flogistoni hüpoteesile. II printsiibi põhjendamisel ja üldistamisel on suuri teeneid W. Thomsonil (Kelvinil) (1824 - 1907) ja R. Clausiusel (1822 - 1888). Neilt pärinevadki selle printsiibi kaks klassikalist formuleeringut.

R. Clausius (1850): Soojus ei saa iseenesest minna külmalt kehalt soojemale.

Siin ei tule soojuse ülekandmist ühelt kehalt teisele mõista kitsalt kui soojusjuhtivust, vaid laiemalt: ei ole võimalik ükski protsess, mille ainsaks tulemuseks on soojuse ülekandmine külmemalt kehalt soojemale (s. t. protsess, mille tagajärjel muutuvad ainult soojushulgad soojuse sahutites).

W. Thomson (1851): Ei ole võimalik ehitada perioodiliselt töötavat masinat, mis muudaks pidevalt soojust tööks ainult ühe keha jahtumise arvel, nii et ümbritsevates keha-des ei esineks mingeid muutusi.

Termin "perioodiliselt töötav masin" tähendab seda, et töötav keha sooritab tsükleid selliselt, et ta ise tsükli vältel ei muutu ega kuluta oma energiat ning on seega võimeline kordama töötsükleid kuitahe palju kordi.

Kui nimetada Thomsoni sõnastuses esinevat soojusmasinat II liiki perpetuum mobileks, siis võime Ostwaldi järgi sõnastada II printsiipi ka selliselt:

II liiki perpetuum mobile on võimatu.

Ka termodünaamika esimesele printsiibile saame anda analoogilise kuju:

I liiki perpetuum mobile on võimatu.

I liiki perpetuum mobile tähendaks masinat, mis võiks teha tööd mitte millegi arvel.

Näitame, et termodünaamika II printsiibi Thomsoni ja Clausiuse formuleeringud on ekvivalentsed, s. t. kui on õige Clausiuse printsiip, siis on õige ka Thomsoni oma ja vastupidi.

Tõestame vastuväiteliselt. Oletame, et Clausiuse printsiip ei kehti, s. t. soojus võib iseenesest üle minna külmemalt kehalt soojemale, kuid kehtib Thomsoni printsiip.

Vaatleme kahte termostaati: soojusallikat temperatuuriga t_1 ja jahutajat temperatuuriga t_2 ($t_1 > t_2$). Esimese tingimuse põhjal on olemas mõnesugune perioodiliselt töötav masin A, mis ühe töötsükli jooksul viib soojushulga Q_2 üle jahutajalt soojusallikale. Samade termostaatide vahel töötab veel masin B, mis allub Thomsoni printsiibile

(näiteks masin Carnot' tsükliga). Masina B ühe töötsükli vältel võtab masin soojusallikalt soojushulga Q_1 , muudab sellest osa $Q_1 - Q_2$ tööks ja annab ülejäänud soojushulga Q_2 jahutajale.

Vaatleme liitmasinat, mille üks töötsükkel koosneb ühest masina A ja ühest masina B tsüklist. Liitmasina A + B ühe tsükli jooksul annab soojusallikas ära soojushulga $Q_1 - Q_2$. Masin teeb tööd $Q_1 - Q_2$. Masin teeb tööd $Q_1 - Q_2$. Jahutaja olek ei muutu. Selline masin on aga vastuolus Thomsoni printsiibiga, mis meie eelduse kohaselt pidi kehtima. Järelikult on meie vastuväiteline oletus väär.

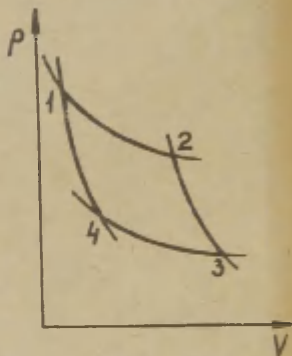
Samal viisil võib näidata, et kui ei kehti Thomsoni printsiip, siis ei saa kehtida ka Clausiuse printsiip. See-ga on mõlemad printsiibid ekvivalentsed.

§ 3. Carnot' teoreemid.

Nagu eelmises paragrahvis märkisime, viis just soojusjõumasinate töö analüüs termodünaamika II printsiibi avastamisele. Seejuures ilmnes, et teoreetiliste põhijäreldus-teni jõudmiseks piisab, kui uurida masinaid, mis töötavad teoreetiliselt kõige efektiivsema töötsükliga - Carnot' pööratava tsükliga (e. ringprotsessiga) (vt. ülesanne 6).

Carnot' tsükkel (vt. joon. 4) koosneb neljast taktist:
1) isotermiline paisumine 1 - 2 temperatuuril t_1 , mille jooksul töötav keha saab soojusallikalt (temp. t_1) soojus-

hulga Q_1 ; 2) adiabaatiline paisumine 2 - 3 - töötav keha teeb tööd oma siseenergia arvel, keha temperatuur langeb jahutaja temperatuurini t_2 ; 3) isothermiline kokkusurumine 3 - 4 temperatuuril t_2 - masin annab jahutajale soojushulga Q_2 ; 4) adiabaatiline kokkusurumine 4 - 1, mille jooksul temperatuur tõuseb esialgse väärtuseni t_1 .



Kasutades termodünaamika I printsiipi (2.2) iga üksiku etapi jaoks, leiame, et süsteemi kogu töö

$$W = W_{12} + W_{23} + W_{34} + W_{41} = Q_1 - Q_2$$

Joon. 4.

ja tsükli kasutegur

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \quad (3.2)$$

Carnot' I teoreem väidab, et kõigi ühe ja sama soojusallika ja jahutajaga pööratavate Carnot' tsüklite kasutegurid on võrdsed (seega ei sõltu kasutegurid töötavast ainest ega masina konstruktsioonist).

Olgu kaks Carnot' tsükliga töötavat masinat I ja II, mis saavad soojusallikalt ühe ja sama soojushulga Q_1 , aga jahutajale annavad nad vastavalt soojushulgad Q_2 ja Q_2' . Oletame, et $Q_2 > Q_2'$, siis $\eta' > \eta$.

Moodustame liitmasina, mille tsükkel koosneb masina II päripidisest tsüklist ja masina I ümberpööratud tsüklist.

Liitmasina tsükli jooksul ei toimu soojusallikas muutusi (ta annab ära ja saab soojushulga Q_1) jahutaja annab ära soojushulga $Q_2 - Q_2'$. Selline masin on vastuolus Thomsoni postulaadiga. Järelikult ei ole võimalik, et $\eta' > \eta$. Muutes ära masinate järjekorranumbrid leiame, et ei ole võimalik ka oletus, nagu oleks $\eta' < \eta$; seega $\eta' = \eta$.

Carnot' II teoreem: mistahes mittepööratava tsükli kasutegur on alati väiksem kasutegurist, mis saadakse selle tsükli pöörataval realiseerimisel.

Selle teoreemi tõestuseks võrdleme gaasi tööd pöörataval ja mittepöörataval paisumisel. Töö pöörataval paisumisel

$$W_p = \int_{V_1}^{V_2} p dV,$$

mittepöörataval aga

$$W_{mp} = \int_{V_1}^{V_2} p' dV,$$

kusjuures välisrõhk p' , mille vastu teeb gaas tööd, peab olema väiksem kui p . Seega

$$W_p > W_{mp}. \quad (3.3)$$

Pöörataval kokkusurumisel töötav välisrõhk p' on võrdne siserõhuga, mittepöörataval protsessil aga $p' > p$. Seega arvestades töö märki

$$-W_{mp} > -W_p,$$

mis on samaväärne võrratusega (3.3).

Võrdleme nüüd kasutegureid pööratava ja mittepööratava Carnot' tsükli jaoks. Eeldame, et võrreldavad masinad saavad soojusallikalt ühe ja sama soojusehulga Q_1 . Kasu-

tades võrratust (3.2) saamegi

$$\eta_{mp} = \frac{W_{mp}}{Q_1} < \frac{W_p}{Q_1} = \eta_p$$

ehk

$$\eta_{mp} < \eta_p. \quad (3.3)$$

§ 4. Absoluutne termodünaamiline temperatuuriskaala.

Nagu nägime, ei sõltu pööratava Carnot' tsükli kasutegur töötavast ainest ega masina konstruktsioonist. Ta on määratud soojusallika ja jahutaja omadustega, täpsemalt, nende temperatuuridega, sest temperatuur on parameeter, mis määrab soojuslikus kontaktis (taktid 1 - 2 ja 3 - 4) olevate süsteemide tasakaalu. Seega

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = f(t_1, t_2)$$

ehk

$$\frac{Q_1}{Q_2} = [1 - f(t_1, t_2)]^{-1} = \phi(t_1, t_2), \quad (3.4)$$

kus $\phi(t_1, t_2)$ on universaalne (s. o. Carnot' tsükliga töötava masina parameetritest sõltumatu) funktsioon. Tema kuju sõltub loomulikult kasutatava empiirilise temperatuuriskaala valikust. Näitame, et funktsioon $\phi(t_1, t_2)$ on esitatav kujul

$$\phi(t_1, t_2) = \frac{\varphi(t_1)}{\varphi(t_2)}. \quad (3.5)$$

Selleks vaatleme Carnot' tsükleid kolme termostaadi vahel nii, et esimese tsükli jahutaja (temperatuuriga t_2) on teise soojusallikas ja esimese tsükli jooksul sellele termos-

taadile antud soojushulk võrdub selle termostaadi poolt teise tsükli jooksul ära antud soojushulgaga. Seega

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \phi(t_1, t_2), \quad \frac{Q_2}{Q_3} = \phi(t_2, t_3)$$

ja

$$\frac{Q_1}{Q_3} = \phi(t_1, t_3) = \phi(t_1, t_2) \phi(t_2, t_3). \quad (3.6)$$

Logaritmidest seost (3.6) saame

$$\psi(t_1, t_3) = \psi(t_1, t_2) + \psi(t_2, t_3), \quad (3.7)$$

kus

$$\psi(t_1, t_2) = \ln \phi(t_1, t_2). \quad (3.7')$$

Siit näeme, et funktsioon $\psi(t_1, t_2)$ rahuldab võrrandit

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial t_1 \partial t_2} = 0,$$

mille üldlahend avaldub selliselt

$$\psi(t_1, t_2) = \psi_1(t_1) + \psi_2(t_2), \quad (3.8)$$

kus ψ_1 ja ψ_2 on kaks meelevaldset funktsiooni. Tingimusest

$$\eta = 0, \quad \text{kui } t_1 = t_2$$

saame

$$\psi_1(t_1) = -\psi_2(t_1) = \psi(t_1)$$

ja seega

$$\psi(t_1, t_2) = \psi(t_1) - \psi(t_2). \quad (3.8')$$

Antilogaritmidest seost (3.8') ja tähistades

$$e^\psi = \varphi$$

jõuamegi valemile (3.5). Funktsiooni $\varphi(t)$ kui töötava keha omadustest sõltumatu suuruse võimegi võtta absoluutse temperatuuri mõõduks

$$T = \varphi(t).$$

(3.5) põhjal

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}, \quad (3.9)$$

pööratava Carnot' tsükli kasutegur aga avaldub nüüd selliselt

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (3.9')$$

Veendume lõpuks, et Kelvini skaala on samaväärne absoluutse termodünaamilise temperatuuriskaalaga. Peame silmas, et ideaalse gaasiga töötava Carnot' tsükli kasutegur avaldub selliselt (vt. ülesanne 1)

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1' - T_2'}{T_1'}$$

(T' - temperatuur Kelvini skaalas). Siit

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2'}{T_1'}. \quad (3.9'')$$

Järelikult on mõlemad skaalad tõepoolest samaväärsed.^{*} Edaspidi kasutame järjekindlalt absoluutset termodünaamilist temperatuuri T , nimetades seda kas absoluutseks temperatuuriks või lihtsalt temperatuuriks.

§ 5. Entroopia.

Carnot' pööratava tsükli korral kehtib seos (3.9), kus Q_1 - soojusallikalt saadud soojus, Q_2 - jahutajale antud soojus. Arvestades varem (II ptk., § 1) tehtud kokkulepet soojuse märgi kohta, tuleks see valem kirjutada nii:

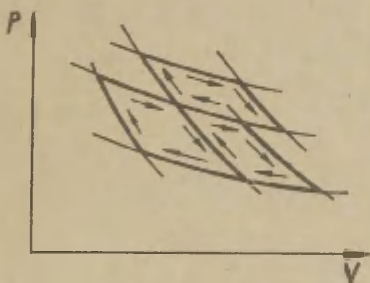
$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0. \quad (3.10)$$

* Absoluutne termodünaamiline temperatuur on määratud konstantse teguri täpsusega (vt. (3.5) ja (3.9)), viimast võib valida nii, et mõlemad skaalad ühtivad.

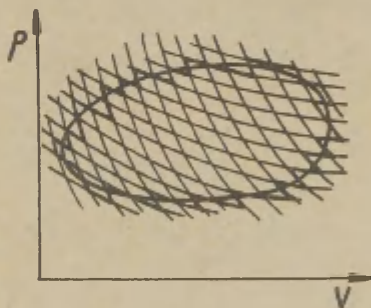
Vaatleme pööratavatest Carnot' tsüklitest moodustatud pööratavat liittsükli (joon. 5). Iga üksiku tsükli jaoks kehtib (3.10). Liites need seosed saame

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} = 0, \quad (3.10')$$

kus T_i on i -nda termostaadi temperatuur ja Q_i temalt saadud soojus. Summa üksikuid liikmeid $\frac{Q_i}{T_i}$ nimetatakse taandatud soojusteks. Kui Carnot' liittsükli üksikute lihtsate tsüklite äärejooned (adiabaadid ja isotermid) langevad kokku, siis üksikuid tsükleid eraldavatele isotermidele vastavad liikmed valemis (3.10') koonduvad. Alles jäävad vaid liittsükli äärele vastavad liikmed. Iga meelevaldset pööratavat tsükli võib esitada elementaarsete Carnot' tsüklite summana (joon. 6). Seega ka meelevaldse tsükli korral kehtib (3.10'), kusjuures summa on arvutatud üle elementaarsete Carnot' tsüklite kogumi äärejoone. Mida väiksemad on Car-



Joon. 5.



Joon. 6.

not' tsüklid, seda paremini langeb nende kogumi äärejoon kokku tegeliku protsessiga. Niisiis piirjuhul

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad (3.11)$$

(ℓ - vaadeldav tsükkel), s. t. pööratava tsükli korral on ringintegraal (3.11) alati null. See on võimalik, kui integrand on uue olekufunktsiooni, mida nimetatakse entroopiaks, täisdiferentsiaal:

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (3.12)$$

Valemiga (3.12) ei ole entroopia määratud üheselt, vaid aditiivse konstandi täpsusega:

$$S(2) = S(1) + \int_1^2 \frac{dQ}{T}$$

(2.3') põhjal võime (3.12)-le anda ka järgmise kuju:

$$dS = \frac{dU + dW}{T} \quad (3.12')$$

Siit on näha, et entroopia nagu siseenergiagi on aditiivne suurus.

Avaldades valemist (3.12) elementaarse soojuse $dQ = TdS$, näeme, et see meenutab oma struktuurilt elementaarse töö avaldist (1.14). Seejuures entroopia esineb üldistatud koordinaadi tähenduses, temperatuur üldistatud jõu osas.

Valemid (3.12, 12') defineerivad entroopia muutuse pööratavatel protsessidel. Vaatleme, millise kuju nad omandavad pööramatute protsesside korral. Kuna mittepööratava Carnot' tsükli kasutegur

$$\eta_{mp} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} < \frac{T_1 - T_2}{T_1},$$

siis (3.10) asemel kehtib nüüd võrratus

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0. \quad (3.13)$$

Kuna iga mittepööratavat tsükli võib lahutada elementaarseteks Carnot' mittepööratavateks tsükliteks, siis lei-

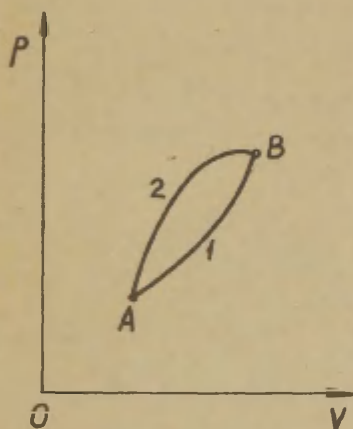
me eelmise punkti eeskujul, et mittepööratava ringprotsessi korral

$$\oint \frac{\delta Q}{T} < 0$$

ehk meelevaldise protsessi korral

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0. \quad (3.14)$$

Lahutame ringintegraali kaheks osaks (joon. 7), nii et protsess 2 on pööratav, siis



$$\int_{A^{(1)}}^B \frac{\delta Q}{T} + S_A - S_B \leq 0$$

ehk

$$\int_{A^{(1)}}^B \frac{\delta Q}{T} \leq S_B - S_A \quad (3.15)$$

(A - algolek, B - lõppolek),

või diferentsiaalkujul

$$\alpha S \geq \frac{\delta Q}{T} \quad (3.15')$$

Adiabaatiliselt isoleeritud (kinnise) süsteemi korral

Joon. 7.

$$\alpha S \geq 0 \quad \text{ehk} \quad S_B \geq S_A \quad (3.15'')$$

s. t. sellises süsteemis toimuvad kõik protsessid nii, et entroopia jääb muutumatuks (pööratav protsess) või kasvab (mittepööratav protsess). Võrratusi (3.15) või (3.15'')

* Kui defineerida üldiselt $\alpha S = \frac{\delta Q}{T} + \frac{\delta Q_{\text{irp}}}{T}$, kus δQ_{irp} on mittepöörataval protsessil süsteemis endas produtseeritud soojushulk, siis tähendab tingimus $\alpha S \geq \frac{\delta Q}{T}$, et $\delta Q_{\text{irp}} \geq 0$ ehk: mittepööratavas protsessis on tendents teiste energia- liikide muundumiseks soojuseks.

võibki vaadelda kui termodünaamika II printsiibi kvantitatiivset formuleeringut, millest üsna lihtsasti järelduvad ka tuntud klassikalised formuleeringud (vt. ülesanne 7).

Rakendame saadud tulemusi veel süsteemile, mis on asetatud termostaati, kus temperatuur on T_0 ja rõhk p_0 . Vastavalt võrratusele (3.15) süsteemi entroopia muutus

$$\Delta S \geq \frac{\Delta Q}{T_0},$$

kuid termodünaamika I printsiibi kohaselt

$$\Delta Q = \Delta U + p_0 \Delta V.$$

Seega

$$\Delta U + p_0 \Delta V - T_0 \Delta S \leq 0 \quad (3.16)$$

(nn. Clausiuse võrratus).

§ 6. Adiabaatiline saavutamatus printsiip ja entroopia.

Nagu selgus, võimaldab termodünaamika II printsiip defineerida uue olekufunktsiooni - entroopia, mille kaudu saame ka printsiibile enesele anda kvantitatiivse kuju. Matemaatilisest aspektist vaadatuna on entroopia kui olekufunktsiooni defineerimise probleem ekvivalentne diferentsiaalavaldise dQ (2.13') holonoomsuse probleemiga. Teatavasti nimetatakse diferentsiaalavaldist ehk Pfaffi vormi

$$d\Pi_m = \sum_{i=1}^m X_i dx_i \quad (3.17)$$

holonoomseks, kui tal on olemas integreeriv kordaja, s. t. kui leidub selline funktsioon $\mu(x_1, \dots, x_m)$, millega kor-

rutamine muudab Pfaffi vormi täisdiferentsiaaliks:

$$\mu d\prod_m = d\phi(x_1, \dots, x_m). \quad (3.18)$$

Niisiis olekufunktsiooni, entroopia, olemasoluks on tarvis (vt. (3.12)), et diferentsiaalavaldis dQ oleks holonoomne ning et tal oleks ka ainult temperatuurist sõltuv integreeriv kordaja (selle funktsiooni pöördväärtus - integreeriv jagaja - defineeribki absoluutse temperatuuri). Termodünaamika ühe tunnustatuma aksiomaatika looja C. Caratheodory (1873 - 1950) näitaski (1909), et need tingimused on tänu termodünaamika II printsiibile alati täidetud. Seejuures järeldub Caratheodory käsitluses entroopia olemasolu otseselt termodünaamika II printsiibiga ekvivalentsest väitest, ilma et oleks tarvis tõestuskäikudes kasutada konkreetseid füüsikalisi mudeleid. Meenutagem, et meie eelnevates mõttekäikudes (§ 3 - 5), mille põhiideed pärinevad R. Clausiuselt, oli tsentraalsel kohal konkreetse Carnot' tsükliga töötava soojusmasina analüüs. Ilmselt on Caratheodory käsitus loogiliselt eelistatavam, kuid ta on abstraktsem ja matemaatiliselt raskepärasem, eeldades diferentsiaalvormide teooria põhjalikumat tundmist.

Lähtekohaks Caratheodory arutlustele on nn. adiabaatilise saavutamatus printsiip: terminiliselt homogeense tasakaalulise süsteemi mistahes oleku (1) naabruses leidub adiabaatiliselt saavutamatu olekuid (2), s. t. olekuid, millesse ei saa süsteemi viia olekust 1 algava adiabaatilise protsessi teel.

Näitame, et see nn. Caratheodory printsiip on samaväär-

ne termodünaamika II printsiibiga Thomsoni formuleeringus. Selleks vaatleme protsessi, mis viiks süsteemi kvaasistatiliselt olekust 1 uude olekusse 2, nii et süsteem saaks positiivse soojushulga Q . Seejuures

$$Q = U_2 - U_1 + W_1,$$

kus W_1 on selles protsessis süsteemi poolt tehtud töö. Kui olek 2 oleks adiabaatiliseltselt saavutatav (s.t. kui ei kehtiks Caratheodory printsiip), siis võiksime viia süsteemi adiabaatiliseltselt olekust 2 tagasi olekusse 1. Sel juhul

$$Q = U_2 - U_1 + W_2.$$

Nii tekiks ringprotsess, mille ainsaks tulemuseks oleks esimesel etapil saadud soojushulga täielik muutumine tööks $W_1 + W_2$ ($Q = W_1 + W_2 > 0$). Selline tulemus tähendaks aga II liiki igiliikuri realiseerimist.

Analüüsime nüüd Pfaffi vormide (3.17) holonoomsuse tingimusi. On kerge näha, et kõik kahe muutuja Pfaffi vormid $\sigma \Pi_2$ on alati holonoomsed (vt. ülesanne 15). Kolme ja enama muutuja vormid $\sigma \Pi_m$ võivad olla nii holonoomsed kui ka mitteholonoomsed. Nii on vormi $d\Pi$ korral holonoomsuseks tarvilik (ja ka piisav), et selle kordajad X_1, X_2, X_3 rahuldaksid tingimust

$$X_1 \left(\frac{\partial X_3}{\partial x_2} - \frac{\partial X_2}{\partial x_3} \right) + X_2 \left(\frac{\partial X_1}{\partial x_3} - \frac{\partial X_3}{\partial x_1} \right) + X_3 \left(\frac{\partial X_2}{\partial x_1} - \frac{\partial X_1}{\partial x_2} \right) = 0 \quad (3.19)$$

ehk kompaktsemalt

$$\vec{X} \operatorname{rot} \vec{X} = 0, \quad (3.19')$$

kus \vec{X} on vektor komponentidega X_1, X_2, X_3 (vt. ülesanne

16). Üldjuhul ($m > 3$) peavad holonoomse vormi kordajatest moodustatud kõik kolmiku rahuldama tingimust (3.19).

Vormi (3.17) holonoomsuse probleemi sidumiseks Caratheodory printsiibiga vaatleme Pfaffi võrrandi

$$\delta \Pi_m = 0 \quad (3.20)$$

lahendite mõningaid omadusi.

Holonoomsete vormide korral, kui kehtib seos (3.18), on võrrandi (3.20) lahendiks üheparameetriline $(m-1)$ -järku hüperpindade parv m -dimensionaalses ruumis:

$$\phi(x_1, \dots, x_m) = C. \quad (3.21)$$

Kuna võrrand (3.20) on analoogiline adiabaatilise tingimusega $\delta Q = 0$, siis nimetame ka pindu (3.2) adiabaatlisteks. Sel juhul leidub iga punkti $P = (x_1, x_2, \dots, x_m)$ naabruses adiabaatiliselt saavutamatu punkte, s. t. naaberpunkte, mis ei asu punkti P läbival integraalpinnal (3.21).

Õige on ka vastupidine väide: kui antud punkti P ligidal on punkte, mis on saavutatavad võrrandit (3.20) rahuldavate elementaarnihete (dx_1, \dots, dx_m) resultaadina, siis on Pfaffi vorm (3.17) holonoomne. Selle põhjendamiseks peame silmas, et toodud eeldustel saavad võrrandi (3.20) lahendipindadeks olla vaid mittelõikuvad hüperpinnad $\phi(x_1, \dots, x_m) = C$ (kõik punktist P adiabaatiliselt mittesaavutatavad punktid asuvad väljaspool seda punkti läbivat hüperpinda). Järelikult kehtib sellel pinnal muutujate x_1, \dots, x_m vahel ka seos

$$\sum_{k=1}^m \frac{\partial \phi}{\partial x_k} dx_k = 0. \quad (3.21)$$

Kuna võrrandite (3.20) ja (3.21) vastavad kordajad peavad

olema võrdelised, siis peab vorm (3.17) olema holonoomne.

Mitteholonoomse Pfaffi vormi korral on m -dimensio-
naalse ruumi mistahes kaks naaberpunkti ühendatavad võrran-
dit (3.20) rahuldavate elementaarnihete abil. 3-ruumi kor-
ral illustreerib seda olukorda ülesandes 17 vaadeldud näi-
de.

Rakendades refereeritud tulemusi avaldisele δQ ,
näemegi, et Caratheodory printsiibist järeldub integreeri-
va kordaja olemasolu.

Näitame nüüd, et δQ integreerivate kordajate hulgas
on selline, mis sõltub ainult temperatuurist. Selleks vaat-
leme kahest osast koosnevat tasakaalulist liitsüsteemi. Kui
esimese osa oleku määravad parameetrid t, a_1, \dots, a_n ja teise
osa oleku t, b_1, b_2, \dots, b_m , siis süsteemi kui terviku oleku
määravad temperatuur ja mõlema osa välised parameetrid: $t, a_1,$
 $\dots, a_n, b_1, \dots, b_m$. Kvaasistaatilisel protsessil süsteemi viidud
soojushulk δQ jaguneb mõlema osa vahel $\delta Q = \delta Q_1 + \delta Q_2$.
Elementaarse soojushulga holonoomsuse tõttu on kõigil suu-
rustel $\delta Q_1, \delta Q_2, \delta Q$ olemas integreerivad jagajad, mis sõl-
tuvad ainult vastava süsteemi olekuparameetritest

$$\left. \begin{aligned} \delta Q_1 &= \lambda_1(t, a_1, \dots, a_n) d\delta_1, \\ \delta Q_2 &= \lambda_2(t, b_1, \dots, b_m) d\delta_2, \\ \delta Q &= \lambda(t, a_1, \dots, a_n, b_1, \dots, b_m) d\delta. \end{aligned} \right\} \quad (3.22)$$

Olekufunktsioonide $\delta_1(t, a_1, \dots, a_n)$ ja $\delta_2(t, b_1, \dots, b_m)$
abil võime integreerivatest jagajatest ja liitsüsteemi ole-
kufunktsioonist δ elimineerida muutujad a_i ja b_i . See-
ga

$$\begin{aligned}\lambda_1 &= \lambda_1(t, \sigma_1, a_2, \dots, a_n), \\ \lambda_2 &= \lambda_2(t, \sigma_2, b_2, \dots, b_m), \\ \lambda &= \lambda(t, \sigma_1, \sigma_2, a_2, \dots, a_n, b_2, \dots, b_m), \\ \sigma &= \sigma(t, \sigma_1, \sigma_2, a_2, \dots, a_n, b_2, \dots, b_m).\end{aligned}$$

Järelikult

$$d\sigma = \frac{\partial \sigma}{\partial t} dt + \frac{\partial \sigma}{\partial \sigma_1} d\sigma_1 + \frac{\partial \sigma}{\partial \sigma_2} d\sigma_2 + \sum_{k=2}^n \frac{\partial \sigma}{\partial a_k} da_k + \sum_{\ell=2}^m \frac{\partial \sigma}{\partial b_\ell} db_\ell. \quad (3.23)$$

Pidades silmas soojuse aditiivsust ja seoseid (3.22), saame teiselt poolt

$$d\sigma = \frac{\lambda_1}{\lambda} d\sigma_1 + \frac{\lambda_2}{\lambda} d\sigma_2. \quad (3.24)$$

Võrreldes valemeid (3.23) ja (3.24) näeme, et

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \sigma_1} = \frac{\lambda_1}{\lambda}, \quad \frac{\partial \sigma}{\partial \sigma_2} = \frac{\lambda_2}{\lambda},$$

kuna kõik σ osatuletised muutujate $t, a_2, \dots, a_n, b_2, \dots, b_m$ järgi on nullid. Nullid on ka loomulikult kõik segatuletised $\frac{\partial^2 \sigma}{\partial t \partial \sigma_j}, \frac{\partial^2 \sigma}{\partial a_k \partial \sigma_j}, \frac{\partial^2 \sigma}{\partial b_\ell \partial \sigma_j}$ ($j = 1, 2; k = 1, 2, \dots, n; \ell = 1, 2, \dots, m$). Muutes neis diferentseerimise järjekorda, saame järgmised seosed:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\lambda_1}{\lambda} \right) = 0; \quad \frac{\partial}{\partial a_k} \left(\frac{\lambda_1}{\lambda} \right) = 0; \quad \frac{\partial}{\partial b_\ell} \left(\frac{\lambda_1}{\lambda} \right) = 0. \quad (3.25)$$

Esimesest seostepaarist (3.25) ($\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\lambda_1}{\lambda} \right) = 0$) järeldub, et funktsioonide $\lambda_1, \lambda_2, \lambda$ temperatuurilist sõltuvust peab kirjeldama üks ja sama tegur $\varphi(t)$, nii et

$$\begin{aligned}\lambda_1 &= \varphi(t) f_1(\sigma_1, a_2, \dots, a_n), \\ \lambda_2 &= \varphi(t) f_2(\sigma_2, b_2, \dots, b_m), \\ \lambda &= \varphi(t) f(\sigma_1, \sigma_2, a_2, \dots, a_n, b_2, \dots, b_m).\end{aligned}$$

Kuna λ_1 ei sõltu suurustest b_ℓ , λ_2 ei sõltu suurustest a_k , siis teisest ja kolmandast seoste grupist (3.25) jä-

reeldub, et λ ei sõltu muutujatest α_k ja β_k ning λ_1 ja λ_2 ei sõltu aga vastavalt muutujatest α_k ja β_k . Järelikult

$$\begin{aligned}\lambda_1 &= \varphi(t) f_1(\sigma_1); & \lambda_2 &= \varphi(t) f_2(\sigma_2); & (3.26) \\ \lambda &= \varphi(t) f(\sigma_1, \sigma_2).\end{aligned}$$

Funktsioonid $f_1(\sigma_1)$, $f_2(\sigma_2)$, $f(\sigma_1, \sigma_2)$ on tegelikult meelevaldsed ning neid võib võrrutada ühega.*

Mis siis δQ integreerivate jagajate hulgas on selline $\varphi(t)$, mis sõltub ainult temperatuurist ja on kõigi soojuslikus tasakaalus olevate süsteemide jaoks ühesugune. Selle funktsiooni abil määratud temperatuuri nimetamegi absoluutseks temperatuuriks $T = \varphi(t)$. Seega tõepoolset

$$\frac{\delta Q}{T} = dS.$$

(vt. ka ülesanne 18).

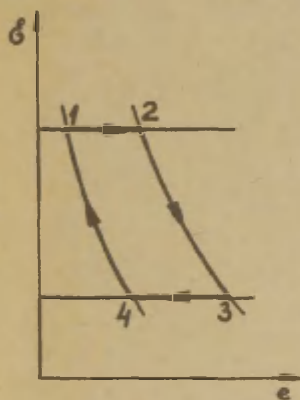
Ü l e s a n d e i d .

1. Kasutades ideaalse gaasi adiabaadi ja isotermi võrrandeid, arvutada ideaalse gaasiga töötava Carnot' tsükli kasutegur.

2. Näidata, et galvaani elemendi elektromotoorse jõu \mathcal{E} sõltuvus temperatuurist on määratud seosega $\mathcal{E} = q + T \frac{dq}{dT}$, kus q on elemendi ahelast ühe laenguühiku läbimist põhjustava keemilise reaktsiooni soojuslik efekt.

* Tõepoolest, kui vormi δQ integreerivaks jagajaks on funktsioon λ , ($\delta Q = \lambda d\sigma_1$), siis on integreerivaks jagajaks ka funktsioon $\lambda \psi(\sigma_1)$, sest $\frac{\delta Q}{\lambda \psi(\sigma_1)} = \frac{d\sigma_1}{\psi(\sigma_1)} = d\bar{\sigma}_1$, kus $\bar{\sigma}_1 = \int \frac{d\sigma_1}{\psi(\sigma_1)}$.

M ä r k u s . Eeldame, et galvaani element on pööratav, s. t. et voolu suuna muutmisel toimuvad keemilised reaktsioonid vastupidi. Galvaani elemendi ringprotsessi $\mathcal{E}e$ -diagramm on toodud joonisel 8. 1 - 3 isotermliline tühjenemine, 2 - 3 adiabaatiline



Joon. 8.

tühjenemine - temperatuur langeb dT võrra; 3 - 4 isotermliline laadimine $T_2 = T_1 - dT$; 4 - 1 adiabaatiline laadimine. Kui oletame, et voolutugevus on väike, nii et Joule'i soojust võib mitte arvestada, siis kujutab vaadeldav ringprotsess Carnot' pööratavat protsessi, mille kasutegur

$$\eta = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (1)$$

Tsükli töö

$$Q_1 + Q_2 = ed\mathcal{E} \quad (2)$$

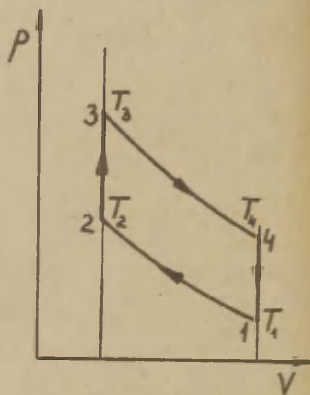
Termodünaamika I postulaadi põhjal protsessis 1 - 2 termos-
taadilt saadav soojus

$$Q = U_2 - U_1 + W_{12} \quad (3)$$

Siseenergia muutus $U_2 - U_1$ on määratud keemilisel reaktsio-
oonil eraldunud soojusega eq (e - laenguhulk, mis voolab
läbi elemendi isotermlise protsessi kestel, q - soojus-
efekt ühe laenuühiku kohta), s. t. $U_2 - U_1 = -qe$. Arvesta-
des, et töö $W = \mathcal{E}e$, saame seoste (1), (2) ja (3) abil ot-
sitava võrrandi.

13. Arvutada ideaalse gaasiga töötava Otto tsükli kasutegur. Võrrelda tulemust Carnot' tsükli kasuteguriga.

M ä r k u s . Otto tsükli pV -diagramm on joonisel 9: 1 - 2 adiabaatiline kokkusurumine, 2 - 3 isohoorne kuumenemine (kütuselt saadakse soojushulk Q_1); 3 - 4 adiabaatiline paisumine; 4 - 1 gaaside väljavoolamine (isohoorne jahtumine, gaas annab ära soojushulga Q_2). Tsükli kasutegur sõltub ka kahest abiparameetrist, mis on seotud mootori konstruktsiooniga: $\frac{V_1}{V_2} = \epsilon$ (kompressioonias-
te), $\frac{p_3}{p_2} = \lambda$ (survetõus).



Joon. 9.

V a s t u s . $\eta_o = \frac{T_2 - T_1}{T_2} = 1 - \epsilon^{1-\lambda}$ (kui näiteks $\lambda = 1,35$ ja $\epsilon = 6$, siis $\eta = 0,43$; kui $\lambda = 1,20$ ja $\epsilon = 6$ siis $\eta = 0,30$).

4. Arvutada ideaalse gaasiga töötava Dieseli tsükli kasutegur.

M ä r k u s . 1 - 2 adiabaat; 2 - 3 isobaar (kütuselt saadakse soojushulk Q_1); 3 - 4 adiabaat; 4 - 1 isohoor (jahutamisel võetakse ära soojushulk Q_2) (vt. joonis 10).

V a s t u s .

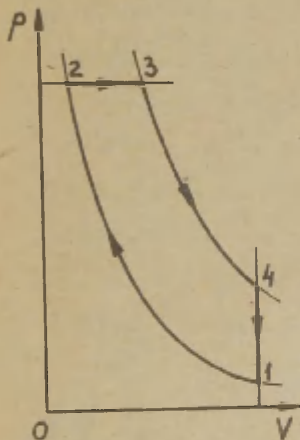
$$\eta_D = 1 + \frac{C_v}{C_p} \frac{T_1 - T_4}{T_3 - T_2} = 1 - \epsilon^{1-\lambda} \frac{\rho^{\lambda} - 1}{\lambda(\rho - 1)},$$

kus $\epsilon = \frac{V_1}{V_2}$ (kompressiooniaste) ja $\rho = \frac{V_3}{V_2}$ (adiabaatiline eelpaisumine). On huvitav märkida, et $\lim_{\rho \rightarrow 1} \eta_D = \eta_o$.

5. Arvutada entroopia muutus 10 g 100° C vee ja 20 g 10° C vee segamisel.

M ä r k u s . Leida vee entroopia, eeldusel, et erisoojus C on konstantne.

V a s t u s . $\Delta S = 30 \ln 313 - 10 \ln 373 - 20 \ln 283 = 0,36$.



Joon. 10.

6. Tõestada, et pööratava Carnot' tsükli kasutegur on suurem mistahes teise samas temperatuuride vahemikus toimuva tsükli kasutegurist.

M ä r k u s . Pidada silmas, et meelevaldse tsükli korral kehtivad võrratused

$$(1) \int \frac{|dQ|}{T} \geq \frac{Q_1}{T_{\text{maks}}} \quad \text{ja}$$

$$(2) \int \frac{|dQ|}{T} \leq \frac{|Q_2|}{T_{\text{min}}}$$

kus sümbol (1) tähistab ringprotsessi seda osa, mille jooksul süsteem saab väljast kokku soojushulga Q_1 , ja T_{maks} maksimaalset temperatuuri selle tsükli osa jooksul; sümbol

(2) tähistab ringprotsessi osa, mille jooksul töötav keha annab ära soojushulga $Q_2 = -|Q_1|$ ja T_{min} - minimaalset temperatuuri selles protsessis.

7. Veenduda, et entroopia kasvu printsiibist kinnistest süsteemides järelduvad termodünaamika II printsiibi Clausiuse ja Thomsoni formuleeringud.

8. Kuuma liivavanni on asetatud kõrge keeduklaas, mil-

le põhja on valatud pisut aniliini ja selle peale küllaldane kogus vett. Mõne aja möödudes tõuseb aniliinitilgake pinnale, tehes nii tööd raskusjõu vastu, seejärel langeb uuesti alla. Selline protsess kordub kuni liivavanni temperatuur on veel küllalt kõrge. Kuidas seletada tilgakese käitumist ja kas see protsess ei ole vastuolus termodünaamika II printsiibiga, kuna siin tilk nagu teeb tööd ainult soojusallikalt võetava soojuste arvel (Darlingi katse).

M ä r k u s . Aniliini erikaal on pisut suurem vee omast, samuti on suurem aniliini ruumpaisumiskoeefitsient.

9. Selgitada, kuidas töötab hiina päritoluga laste mänguasi - linnuke. Linnuke kujutab kinnijoodetud klaasampulli (vt. joon. 11), mis on täidetud auruva vedelikuga. Tasakaaluolekus on linnukese telg mõne kraadi võrra horisontaalasendis välja kallutatud. Linnukese pea on kaetud õhukese vatikihiga, kui vatti niisutada, hakkab linnuke "iseenesest" noogutama - "jooma" etteasetatud veenõust.



Joon. 11

M ä r k u s . Niiskes õhus, või madala temperatuuri juures linnukese võnkumine aeglustub või lakab hoopis.

10. Tõestada, et a) kaks adiabaati ei või lõikuda ja b) isotherm ei saa kaks korda lõigata ühte ja sama adiabaati.

M ä r k u s . a) Adiabaat on konstantse entroopia kõver, entroopia ise aga on olekufunktsioon; b) oletada vastupidist ja vaadelda adiabaadi ja seda kaks korda lõikava isotermi abil saadud ringprotsessi.

11. $+4^{\circ}\text{C}$ juures muutub vee ruumpaisumiskoefitsiendi märk. Näidata, et adiabaatilise paisumise teel ei ole võimalik vett jahutada ega ka soojendada (vt. ka IV ptk., ülesanne 15) selle temperatuurini.

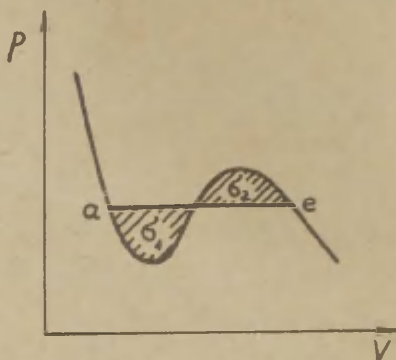
M ä r k u s . Vaadelda Carnot' pööratavat tsükli, mille töötavaks aineks on vesi $T_1 = T > 277^{\circ}\text{K} = 4^{\circ}\text{C}$, $T_2 = 277^{\circ}\text{K} = 4^{\circ}\text{C}$ ja veenduda, et sellise tsükli korral $\oint \frac{\delta Q}{T} = \oint \delta S = \frac{Q}{T} > 0$ (vee ruumpaisumiskoefitsient on $+4^{\circ}\text{C}$ juures null). Järelikult on selline pööratav tsükkel, mille üheks taktiks on vee adiabaatiline jahtumine temperatuurini $+4^{\circ}\text{C}$, võimatu. Analoogiliselt saab vaadelda ka juhtu, kui $T_1 = 277^{\circ}$ ja $T_2 < 277^{\circ}\text{K}$.

12. Vaatleme Carnot' tsükli, mille töötavaks aineks on vesi. Termostaatide temperatuurid olgu vastavalt 2° ja 6°C . 6°C juures vesi paisugu isotermitiliselt, 2°C juures surutagu kokku. Vastavalt vee anomaalsele käitumisele $+4^{\circ}\text{C}$ juures võtab töötav keha mõlemal juhul soojust termostaadilt ja muudab soojuse täielikult tööks. See tulemus on vastuolus termodünaamika II printsiibiga. Kuidas seda vastuolu seletada?

M ä r k u s . Tugineda eelmisele ülesandele.

13. Lähtudes seosest (3.12'), tõestada nn. Maxwelli reegel: diagrammil pV pindalad δ_1 ja δ_2 (vt. joon.12), mis tekivad van der Waalsi isotermi lõikumisel eksperimen-

taalse isothermiga (iaobaar ae), mis vastab auru ja vedeliku tasakaalule, on võrdsed.



Joon. 12.

14. Kasutades pööratava Carnot' tsükli kasuteguri üldist avaldist $\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$ ja termodünaamika I printsiipi arvutada $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ meelevaldse gaasi jaoks.

M ä r k u s : Vaatleme pööratavat Carnot' tsüklit termostaatide vahel, mille temperatuurid, erinevad ainult dT võrra. Süsteemi parameetrid olekutes 1, 2, 3, 4 (vt. joon. 4) olgu vastavalt $T, V_1; T, V_2; T-dT, V_3$ ja $T-dT, V_4$ (2.13') põhjal avalduvad soojushulgad Q_1 ja Q_2 järgmiselt

$$Q_1 = \int_{V_1}^{V_2} \left[p(T, V) + \frac{\partial U(T, V)}{\partial V} \right] dV$$

ja

$$Q_2 = \int_{V_3}^{V_4} \left[p(T-dT, V) + \frac{\partial U(T-dT, V)}{\partial V} \right] dV.$$

Adiabaadi võrrandi (2.11) põhjal

$$dV_2 = \left[\frac{C_v(T, V_2)}{p(T, V_2) + \frac{\partial U(T, V_2)}{\partial V}} \right] dT \quad \text{ja} \quad dV_1 = \frac{C_v(T, V_1) dT}{p(T, V_1) + \left(\frac{\partial U(T, V_1)}{\partial V} \right)}$$

kus

$$V_3 = V_2 + dV_2, \quad V_4 = V_1 + dV_1.$$

Piirdudes dT suhtes lineaarsete liikmetega, saame soojushulga Q_2 anda kujul:

$$Q_2 = -Q_1 + \int_{V_1}^{V_2} \left\{ \frac{\partial}{\partial T} [p(T, V) + \frac{\partial U(T, V)}{\partial V}] - \frac{\partial C_v(T, V)}{\partial V} \right\} dV dT.$$

Kuna

$$\frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = \frac{dT}{T}$$

ja

$$\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} = \left(\frac{\partial C_v}{\partial V} \right)_T,$$

siis saamegi

$$\frac{1}{T} \left(p + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \right) = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V.$$

15. Absoluutne temperatuur on teatavasti diferentsiaalavaldise dQ integreeriv jagaja. Tõestada, et igal esimest järku kahe muutuva diferentsiaalavaldisel

$$d\pi_2 = X_1(x_1, x_2) dx_1 + X_2(x_1, x_2) dx_2$$

on olemas integreeriv jagaja $\rho(x_1, x_2)$ (või integreeriv kordaja $\mu = \frac{1}{\rho}$).

M ä r k u s . Vaatleme diferentsiaalvõrrandit

$$X_1 dx_1 + X_2 dx_2 = 0. \quad (1)$$

Kui X_1 ja X_2 on pidevad, diferentseeruvad funktsioonid ja $X_2 \neq 0$ mingis piirkonnas D , siis on võrrandil (1) alati olemas lahend piirkonnas D :

$$F(x_1, x_2) = C. \quad (2)$$

(2) diferentseerimisel saame

$$\frac{\partial F}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial F}{\partial x_2} dx_2 = 0. \quad (3)$$

Võrreldes (1) ja (2) näeme, et X_1 ja X_2 peavad olema võrdelised osatuletistega $\frac{\partial F}{\partial x_1}$ ja $\frac{\partial F}{\partial x_2}$.

16. Näidata, et (3.19) on Pfaffi vormi $\delta \Pi_3$ holonoomsuse tarvilik tingimus.

M ä r k u s : Kuna on olemas integreeriv kordaja, siis $\mu \delta \Pi_3 = \alpha \phi(x_1, x_2, x_3)$, kusjuures $\frac{\partial \phi}{\partial x_i} = \mu X_i$ ($i=1,2,3$). Pidades silmas, et segatuletised $\frac{\partial^2 \phi}{\partial x_1 \partial x_2}$, $\frac{\partial^2 \phi}{\partial x_2 \partial x_3}$, $\frac{\partial^2 \phi}{\partial x_3 \partial x_1}$ ei sõltu diferentseerimise järjekorrast, saame tingimuse $\frac{\partial}{\partial x_2}(\mu X_1) - \frac{\partial}{\partial x_1}(\mu X_2) = 0$ ja veel 2 temale analoogilist tingimust. Kui elimineerime neist μ , saamegi tingimuse (3.19).

17. Näidata, et mitteholonoomse Pfaffi vormi $\delta \Pi_3 = dx_1 + x_2 dx_3$ (veenduda, et tingimus (3.19) ei ole täidetud) korral on mistahes 2 punkti $P_0 = (x_1^0, x_2^0, x_3^0)$ ja $P_1 = (x_1^1, x_2^1, x_3^1)$ ühendatavad adiabaatilise protsessi ($\delta \Pi_3 = 0$) abil.

M ä r k u s : Antud juhul on Pfaffi võrrandi lahendiks jooned $x_1 = f(x_3)$, $x_2 = -\frac{df(x_3)}{dx_3}$ kus $f(x_3)$ on meelevaldne funktsioon. Valime $f(x_3)$ nii, et

$$f(x_3^0) = x_1^0; f(x_3^1) = x_1^1; \frac{df(x_3^0)}{dx_3} = -x_2^0; \frac{df(x_3^1)}{dx_3} = -x_2^1.$$

Leida punkti $P_0 = (0,0,0)$ punktiga $P_1 = (1,1,1)$ ühendav adiabaat!

18. Näidata, et kahe vabadusastmega süsteemi korral (X - väline parameeter) empiiriline temperatuur t ja absoluutne temperatuur T on seotud järgmiselt:

$$\ln \frac{T}{T_0} = \int_{t_0}^{t_1} \frac{\left(\frac{\partial y}{\partial t}\right)_x}{\left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_t + y} dt.$$

Arvutada saadud valemi põhjal seos ideaalse gaasiga

määratud Celsiuse temperatuuri ja absoluutse temperatuuri vahel.

M ä r k u s . Pidada silmas, et $dQ = dU + y dX =$

$= \left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_x dt + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_t + y\right] dX$ ja $T = T(t)$ on dQ integreeriv jagaja.

IV p e a t ü k k .

TERMODÜNAAMIKA MEETODID JA PÕHISEOSED.

§ 1. Ringprotsesside meetod.

Keerukate nähtuste termodünaamilisel uurimisel tuleb harilikult arvestada mõlemaid termodünaamika põhiprintsiipe. Ajalooliselt esimeseks meetodiks, mida kasutasid näiteks S. Carnot, W. Thomson, R. Clausius ja hiljem ka W. Nernst (1864 - 1941) on nn. ringprotsesside meetod. Selleks, et sel meetodil kindlaks teha mingit seaduspärasust (näiteks siseenergia sõltuvust ruumalast konstantsel temperatuuril (vt. III ptk. ülesanne 14) või galvaani elemendi elektromotoorse jõu sõltuvust temperatuurist (vt. III ptk. ülesanne 2)), vaadeldakse sobivalt valitud ringprotsessi, millele rakendatakse termodünaamika I ja II printsiibi võrrandeid

$$\oint \delta Q = W, \quad (4.1)$$

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0, \quad (4.2)$$

kus W on tsükli töö. Tsükkel tuleb valida loomulikult nii, et oleks võimalik arvutada valemite (4.1,2) esinevaid suurusi selle igal etapil. Kui ringprotsessiks valitakse Carnot' tsükkel, siis võib kasutada tingimuse (4.2) asemel tingimust, et kasutegur

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (4.2')$$

Seda võtet kasutasime me juba eelmise peatüki näidetes (vt. III ptk. ülesanne 2 ja 14).

Ringprotsesside meetod on täiesti universaalne, kuid edu konkreetsete probleemide lahendamisel sõltub sellest, kui võrd õnnestunult on valitud käsitluse aluseks võetud pööratav ringprotsess. Kuid selle optimaalseks valikuks puuduvad igasugused üldised kriteeriumid. Nii näiteks võib suuruse $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ määramiseks analüüsida pööratavat Carnot' tsükli nagu tegime eelmise peatüki ülesandes 14. Mõnevõrra hõlpsam on sama sõltuvust uurida aga pööratava tsükli abil, mis koosneb isotermilisest paisumisest (olekust T, V_1 olekusse T, V_2), isokoorilisest jahtumisest ($T, V_2 \rightarrow T-dT, V_2$), isotermilisest kokkusurumisest ($T-dT, V_2 \rightarrow T-dT, V_1$) ja lõpuks isokoorilisest soojenemisest ($T-dT, V_1 \rightarrow T, V_1$).

Vaatleme seda näidet lähemalt. (2.13') ja (4.2) põhjal

$$\frac{1}{T} \int_{V_1}^{V_2} \left[p(T, V) + \frac{\partial U(T, V)}{\partial V} \right] dV - \frac{1}{T-dT} \int_{V_2}^{V_1} \left[p(T-dT, V) + \frac{\partial U(T-dT, V)}{\partial V} \right] dV + \int_{T-dT}^T \frac{c_v(V_1, T)}{T} dT + \int_{T-dT}^{T-dT} \frac{c_v(V_2, T)}{T} dT = 0.$$

Piirdudes dT suhtes lineaarsete liikmetega, saame

$$dT \int_{V_2}^{V_1} \left[\frac{1}{T} \left[P(T, V) + \frac{\partial U(T, V)}{\partial V} \right] - \frac{1}{T} \left[\frac{\partial P(T, V)}{\partial T} - \frac{\partial^2 U(T, V)}{\partial T \partial V} \right] \right] dV + \frac{c(T, V_1) - c(T, V_2)}{T} = 0. \quad (4.3)$$

Kuna viimane liige on kirjutatav integraalina

$$- \frac{dT}{T} \int_{V_2}^{V_1} \frac{\partial c(V, T)}{\partial V} dV = - dT \int_{V_2}^{V_1} \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U(T, V)}{\partial V \partial T} dV$$

ja segatuletise $\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T}$ väärtus ei sõltu diferentseerimise järjekorrast, siis omandab võrrand (4.3) lihtsa kuju

$$dT \int_{V_2}^{V_1} \left\{ \frac{1}{T^2} \left[P(T, V) + \frac{\partial U(T, V)}{\partial V} \right] - \frac{1}{T} \frac{\partial P(T, V)}{\partial T} \right\} dV = 0.$$

Integreerimisrajade meelevaldsuse tõttu peab integrand olema null. Siit saamegi otsitava seose:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P. \quad (4.4)$$

Näideteks ringprotsesside meetodi rakendamise kohta on ka ülesanded 1 ja 2.

§ 2. Termodünaamiliste potentsiaalide ehk karakteristlike funktsioonide meetodi põhiidee.

Ringprotsesside meetod pakub tänapäeval peamiselt vaid ajaloolist huvi. Juba möödunud sajandi viimasel veerandil hakkas seda praktilistes rakendustes kõrvale tõrjuma võimsam analüütiline meetod. Uue meetodi alused skitseeris 1869.a. prantsuse füüsik P. J. Massieu (1832 - 1896), kuid eriti suured teened on selle väljaarendajana ameerika füüsikul, kaas-aegse termodünaamika ja statistilise füüsika ühel alusepanijal J. W. Gibbssil (1839 - 1903). Lähtekohaks uuele meetodile

on mõlemaid termodünaamika printsiipe ühendav kvaasistaatiliste protsesside diferentsiaalvõrrand (vt. (1.6), (2.3') ja (3.12)):

$$dS = \frac{1}{T} (dU + \sum_k y_k dX_k). \quad (4.5)$$

Vaatleme esialgu kahe vabadusastmega süsteemi, mille väliseks parameetrigi on ruumala V ; sel juhul omandab võrrand (4.5) järgmise kuju

$$dS = \frac{1}{T} (dU + p dV). \quad (4.6)$$

Võrrand (4.6) seob viit olekufunktsiooni (olekuparameetrit) T, S, U, p ja V . Selleks, et määrata nendest kolme kahe sõltumatu parameetri (näiteks T ja V) funktsioonina, tuleks võrrandile (4.6) lisada veel kaks võrrandit. Nendeks võiks olla tavaline (ehk termiline) olekuvõrrand

$$p = p(T, V) \quad (4.7)$$

ja nn. kaloriline olekuvõrrand

$$U = U(T, V). \quad (4.7')$$

Tõsi, termodünaamika II printsiip võimaldab avaldada $(\frac{\partial U}{\partial V})_T$ olekuvõrrandi abil (vt. (4.4)), kuid sellest seosest siiski ei piisa, kuna ta määrab $U(T, V)$ meelevaldse temperatuuri funktsiooni täpsusega. Viimase määramiseks tuleks teada lisaks olekuvõrrandile ka soojusmahtuvust $C_V = (\frac{\partial U}{\partial T})_V$. Olukord lihtsustub tunduvalt, kui vaatleksime võrrandis (4.6) sõltumatute muutujatena suurusi S ja V . Sel juhul piisaks ülejäänud kolme olekufunktsiooni leidmiseks vaid funktsioonist

$$U = U(S, V).$$

Tõepoolest võrrand (4.6) määrab siseenergia täisdiferentsiaali

$$dU = TdS - p dV, \quad (4.6')$$

ja järelikult

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \quad \text{ja} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p. \quad (4.8)$$

Kuna segatuletis $\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}$ ei sõltu diferentseerimise järjekorrast, siis saame veel lisaseose suuruste T , p ja S , V vahel.

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V, \quad (4.8')$$

sest

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = \frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$$

ja

$$\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S$$

Huvi pakuvad ka ülejäänud teist järku osatuletised

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = T \left(\frac{\partial T}{T \partial S}\right)_V = T \left(\frac{\partial T}{\partial Q}\right)_V = \frac{T}{C_V} \quad (4.8'')$$

ja

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = \frac{1}{V \kappa_{adiab}}$$

(κ_{adiab} - adiabaatiline kokkusurutatavus).

Saadud tulemused lubavadki nimetada siseenergiat muutujates S ja V karakteristlikuks funktsiooniks, sest funktsioon $U(S, V)$ üksinda määrab nii süsteemi olekuvõrrandi, mille tavalise kuju saamiseks tuleks võrranditest (4.8) elimineerida entroopia S , kui ka süsteemi erisoojuse ja elastsuse (seosed (4.8'')). Sageli nimetatakse funktsiooni $U(S, V)$ ka termodünaamiliseks potentsiaaliks, sest seosed (4.8) on analoogilised jõu potentsiaali ja jõu komponentide vaheliste seostega.

Kahjuks pole siseenergia $U(S,V)$ üks muutujatest - entroopia - otseselt mõõdetav ning see vähendab tunduvalt selle karakteristliku funktsiooni rakenduslikku väärtust. Nagu näitas Massieu, on eespool toodud metoodika siiski rakendatav ka teistsuguse sõltumatute muutujate valiku korral, selleks tuleb vaid valida igale muutujate paarile sobiv karakteristlik funktsioon. Matemaatilisest aspektist vaadatuna tähendab üleminek uutele muutujatele Lagrange'i teisenduse rakendamist diferentsiaalvormile (4.6'). Neid uusi karakteristlikke funktsioone vaatleme lähemalt järgmises paragrahvis.

§ 3. Entalpia, vabaenergia ja Gibbsi potentsiaal kui karakteristlikud funktsioonid.

Teostame kõigepealt võrrandis (4.6') Lagrange'i teisenduse muutujatelt S,V muutujatele S,p . Selleks liidame võrduse (4.6') mõlematele pooltele täisdiferentsiaali $\alpha(pV)$, saame uue võrrandi

$$\alpha H = T\alpha S + V\alpha p, \quad (4.9)$$

kus

$$H(S,p) = U + pV \quad (4.9')$$

on juba varasemast tuttav olekufunktsioon - entalpia (vt. 2.8)). Kuna võrrandid (4.6') ja (4.9) on täiesti analoogilised, siis määrab ka funktsioon $H(S,p)$ täielikult kõik vaadeldava süsteemi omadused. Seejuures analoogiliselt valemitele (4.8,8'):

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_s = V \quad (4.10)$$

ja

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p. \quad (4.10')$$

Vaatleme nüüd entalpia sisulist tähendust. Valem (4.9') lubab tõlgendada entalpiat kui kogu energiat, mis kulub antud süsteemi moodustamiseks, sest U kujutab selle süsteemi enese energiat mingis kindlas olekus, korrutis pV aga tööd, mida tuleb teha välise rõhu p ületamiseks, selleks et viia keskkonda objekt ruumalaga V^* . Valem (4.9) seob aga isobaarilise kvaasistaatilise protsessi ($dp=0$) korral entalpia muutuse otseselt süsteemile antava soojushulgaga

$$(dH)_p = TdS_p = \delta Q_p. \quad (4.11)$$

Selles mõttes on entalpia analoogiline siseenergiaga, sest viimase muutus on isohoorilisel pöörataval protsessil määratud süsteemile antava soojushulgaga (vt. (4.7))

$$(dU)_v = TdS_v = \delta Q_v. \quad (4.11')$$

Valemiga (4.11) on seotud ka entalpia vanem nimetus - soojusfunktsioon või soojussisaldus.

Huvipakkuv on ka analoogia siseenergia ja entalpia vahel pööratavate adiabaatiliste protsesside ($dS=0$) korral. Siseenergia vähenemine on sel juhul võrdne süsteemi tööga

$$(\Delta U)_s = - \int_{V_1}^{V_2} p dV,$$

entalpia vähenemine aga võrdne nn. tehnilise tööga $\int_{p_1}^{p_2} V dp$

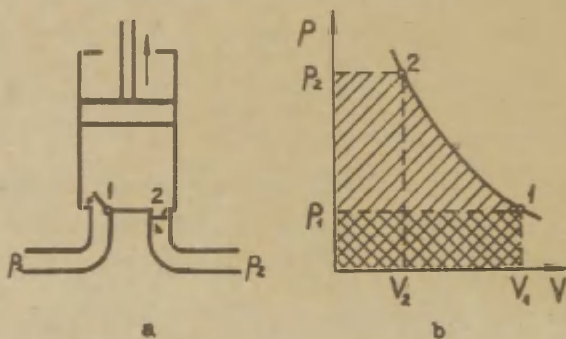
$$(\Delta H)_s = - \int_{p_1}^{p_2} V dp.$$

Mõiste "tehniline töö" selgitamiseks vaatleme kompres-

soori tööteüklit (vt. joon. 13^a). Kolvi ülesliikumisel on klapp 1 avatud, klapp 2 suletud ning rõhu p_1 all olev gaas täidab silindri kogu ruumala V_1 tehes seejuures tööd $p_1 V_1$. Kolvi allaliikumisel klapp 1 sulgub ja kõigepealt teeb kolb tööd gaasi kokkusurumiseks ruumalani V_2 (rõhuni p_2). Sel-
dusel, et protsess toimub adiabaatilisealt, kulub see töö gaasi siseenergia suurendamiseks

$$\int_1^2 p dV = U_1 - U_2. \quad (4.12)$$

Nüüd avaneb klapp 2 (klapp 1 jääb endiselt suletuks) ja kolb surub ruumalast V_2 gaasi reservuaari, milles on konstantne rõhk p_2 . Selleks kulub töö $p_2 V_2$. Seega gaasi kogu töö ühe tsükli vältel (antud juhul on see negatiivne ning teda kujutab ühekordselt viirutatud piirkond pV -diagrammil (vt. joon. 13^b))



Joon. 13.

* On võimalik ka teine, analoogiline tõlgendus: entalpia on teatud laiendatud süsteemi, mille moodustavad uuritav süsteem (energia U) ja selle rõhku tasakaalustavad välised objektid (neid võiks samastada kolvile asetatud koormusega) (energia pV), koguenergia.

Pidades silmas seost (4.12) saamegi, et töö kompressori ühe tsükli jooksul (nn. tehniline töö)

$$\int_{V_1, p_1}^{V_2, p_2} V dp = U_1 - U_2 + p_1 V_1 - p_2 V_2 = H_1 - H_2 = -\Delta H. \quad (4.13)$$

Ka entalpia on karakteristliku funktsioonina rakenduslikult vähe sobiv nagu siseenergiagi (entroopia ei ole otseselt mõõdetav). Kuid võrrandites (4.6') ja (4.9) on ka muutuja S sobiva Lagrange'i teisenduse tulemusena asendatav otseselt mõõdetava muutujaga T . Selleks tuleb nende võrduste mõlematelt pooltelt lahutada täisdiferentsiaal $d(ST)$. Nii saame sisse tuua kaks uut oleknfunktsiooni: vabaenergia

$$F = U - ST \quad (4.14)$$

ja Gibbsi potentsiaali ehk vabaentalpia

$$G = H - ST. \quad (4.15)$$

Nende täisdiferentsiaalide avaldistest

$$dF = -SdT - p dV \quad (4.14')$$

ja

$$dG = -SdT + Vdp \quad (4.15')$$

nähtub, et nad on karakteristlikud funktsioonid vastavalt muutujatest T, V (vabaenergia) ja T, p (Gibbsi potentsiaal). Seejuures analoogiliselt valemitele (4.8, 8') ja (4.10, 10'):

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p \quad (4.16)$$

ja

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V, \quad (4.16')$$

ning

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \quad (4.17)$$

ja

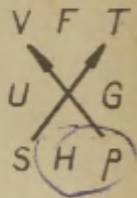
$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (4.17')$$

Valemitest (4.14') ja (4.15') selgub, et isotermilisel protsessil ($dT = 0$) teeb süsteem tööd oma vabaenergia arvel, tehnilist tööd ($\int V dp$) aga Gibbsi potentsiaali arvel. Rakendades valemit (4.14) isotermilise protsessi alg- ja lõppolekutele, saame

$$U_1 - U_2 = F_1 - F_2 + T(S_1 - S_2).$$

Niisiis, siseenergia kogu muutusest läheb tööks vabaenergia muutusega määratud osa $F_1 - F_2$, teine osa $T(S_1 - S_2)$ - nn. seotud energia TS muutus - kujutab termostaadile antavat soojust.

Kaheksa seost (4.8), (4.10), (4.16), (4.17) on tuntud Maxwelli seoste nime all. Neid ja karakteristlike funktsioonide teist järku segatuletiste abil saadud lisaseoseid, (4.8'), (4.10'), (4.16') ja (4.17') on otstarbekas esitada joonisel 14 toodud diagrammina. Reeglid selle diagrammiga töötamiseks on kergesti leitavad. Märgime ainult, et Maxwelli seoste korral sõltub märk sellest, kas määratav olekuparameeter asub noolekesega tähistatud tipus või mitte, lisaseoste märk aga sõltub sellest, kas sõltumatud muutujad on sama tüüpi (s. o. noolekesega tähistatud) tippudes või mitte.



Joon. 14.

Elimineerime lõpuks entroopia Maxwelli seoste (4.16) ja (4.17) abil vabaenergia ja Gibbsi potentsiaali definit-

siooni valemite (4.14) ja (4.15), sel teel saame nn.

Gibbs-Helmholtzi võrrandid

$$F = U + T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \quad \text{ehk} \quad U = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right)_V \quad (4.19)$$

ja

$$G = H + T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \quad \text{ehk} \quad H = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right)_p \quad (4.19')$$

Nende võrrandite mõningaid rakendusvõimalusi illustreerivad ülesanded 11 ja 14.

§ 4. Mitmekomponendiliste ja muutuvate ainehulkadega süsteemide karakteristikud funktsioonid.

Mitmekomponendiliste süsteemide oleku määramiseks on peale tavaliste olekuparameetrite - temperatuuri T ja üldistatud koordinaatide X_1, \dots, X_n tarvis teada ka, kui palju on ühte või teist komponenti. On otstarbekas mõõta neid ainehulki moolides, seega n_i - i -nda komponendi moolide arv. Piirdume esialgu ikkagi veel juhuga, kus üldistatud koordinaate on ainult üks - ruumala. Ilmselt peavad nüüd ka karakteristikud funktsioonid sõltuma peale tavaliste muutujate (S või T ja V või p) ka üksikute komponentide moolhulkadest

$$U = U(S, V, n_1, \dots, n_n), \quad F = F(T, V, n_1, \dots, n_n).$$

Kuna ka komponentide moolhulgad võivad muutuda (näiteks keemiliste reaktsioonide, faasisiirete jms. tulemusena), siis peaks siseenergia kogumuutus avalduma selliselt

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j} dn_i, \quad (4.19)$$

kusjuures

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_i} \quad \text{ja} \quad p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_i}$$

Analoogilised avaldised saaksime ka teiste olekufunktsioonide jaoks. Näitame kõigepealt, et osatuletised

$$\left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, \bar{n}_i}, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, \bar{n}_i}, \dots$$

mis iseloomustavad vastava karakteristliku funktsiooni muutumist antud (i -nda) komponendi hulga muutumisel, on võrdsed. Need osatuletised defineerivad vaadeldava süsteemi uue olekuparameetri - i -nda komponendi keemilise potentsiaali μ_i :

$$\begin{aligned} \mu_i &= \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, \bar{n}_i} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, \bar{n}_i} = \\ &= \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, p, \bar{n}_i} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, V, \bar{n}_i} \end{aligned} \quad (4.20)$$

Veendume, et näiteks

$$\left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, \bar{n}_i} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, p, \bar{n}_i}$$

Tõestuseks vaatleme siseenergiat muutujates S, p ; selleks tuleb olekuvõrrandi abil asendada $V = V(S, p, n_1, n_2, \dots)$, niisiis $U = U[S, V(S, p, n_1, n_2, \dots), n_1, n_2, \dots]$.

Arvutame tuletise

$$\left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, p, \bar{n}_i} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, \bar{n}_i} + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_i} \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{S, p, \bar{n}_i}$$

Kuna $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, \bar{n}_i} = -p$, siis saamegi

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, \bar{n}_i} &= \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, p, \bar{n}_i} + p \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{S, p, \bar{n}_i} = \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, p, \bar{n}_i} + \left(\frac{\partial (pV)}{\partial n_i} \right)_{S, p, \bar{n}_i} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, p, \bar{n}_i} \end{aligned}$$

Vaadeldes entalpiat $H = H[S(T, p, n_1, \dots, n_k), p, n_1, \dots, n_k]$, saame näidata, et

$$\left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S, p, \bar{n}_i} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, p, \bar{n}_i} \quad \text{jne.}$$

Niisiis, kasutades keemilise potentsiaali mõistet, võime anda karakteristlike funktsioonide täisdiferentsiaalide avaldised nüüd järgmisel kujul

$$\begin{aligned} dU &= TdS - pdV + \sum_{i=1}^k \mu_i(S, V, n_1, \dots, n_k) dn_i, & (4.21) \\ dH &= TdS + Vdp + \sum_{i=1}^k \mu_i(S, p, n_1, \dots, n_k) dn_i, \\ dF &= -SdT - pdV + \sum_{i=1}^k \mu_i(T, V, n_1, \dots, n_k) dn_i, \\ dG &= -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^k \mu_i(T, p, n_1, \dots, n_k) dn_i. \end{aligned}$$

Keemilise potentsiaali mõiste on loomulikult rakendatav ka ühekomponendilise süsteemi korral. Karakteristlike funktsioonide aditiivsuse tõttu

$$\begin{aligned} U(S, V, n) &= n u\left(\frac{S}{n}, \frac{V}{n}\right) = n u(s, v), \\ H(S, p, n) &= n h\left(\frac{S}{n}, p\right) = n h(s, p), \\ F(T, V, n) &= n f\left(T, \frac{V}{n}\right) = n f(T, v), \\ G(T, p, n) &= n g(T, p), \end{aligned}$$

kus väikese algustähena tähistame vastavaid moolsuursusi. Keemilise potentsiaali definitsioonist (4.20) näeme, et

$$\mu(T, p) = g(T, p)$$

ja seega

$$G(T, p, n) = n\mu(T, p) \quad (4.22)$$

ning

$$d\mu = -sdT + vdp. \quad (4.22')$$

Analoogilised seosed (näiteks $U(S, V, n) = n\mu(S, V, n)$) teiste karakteristiklike funktsioonide korral ei kehti.

Valem (4.22) on kergesti üldistatav ka mitmekomponentdiliatete süsteemidele:

$$G(T, p, n_1, \dots, n_m) = \sum_{i=1}^m n_i \mu_i(T, p, n_1, \dots, n_m). \quad (4.22'')$$

Tõepoolest, Gibbsi potentsiaali aditiivsuse tingimus, mille võime nüüd anda selliselt

$$G(T, p, \lambda n_1, \dots, \lambda n_m) = \lambda G(T, p, n_1, \dots, n_m),$$

tähendab, et potentsiaal G on kindla temperatuuri ja rõhu korral esimese astme homogeenne funktsioon komponentide moolhulkadest. Homogeensete funktsioonide põhiomaduse (vt. ülesanne 23 valem (2)) kohaselt kehtib aga siis seos

$$G(T, p, n_1, \dots, n_m) = \sum_{i=1}^m n_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, \bar{n}_i},$$

mis ongi samaväärne valemiga (4.22'').

Lahutades võrduse (4.21) mõlematest pooltest täisdiferentsiaali $d \sum_{i=1}^m \mu_i n_i$, saame uued karakteristiklikud funktsioonid, kus ainehulkade asemel on sõltumatuteks muutujateks keemilised potentsiaalid:

$$\left. \begin{aligned} \Omega_U(S, V, \mu_1, \dots, \mu_m) &= U - \sum_{i=1}^m n_i \mu_i \\ \Omega_H(S, p, \mu_1, \dots, \mu_m) &= H - \sum_{i=1}^m n_i \mu_i \\ \Omega_F(T, V, \mu_1, \dots, \mu_m) &= F - \sum_{i=1}^m n_i \mu_i \end{aligned} \right\}, \quad (4.23)$$

seejuures

$$\left. \begin{aligned} d\Omega_U &= TdS - pdV - \sum_i n_i d\mu_i \\ d\Omega_H &= TdS + Vdp - \sum_i n_i d\mu_i \\ d\Omega_F &= -SdT - pdV - \sum_i n_i d\mu_i \end{aligned} \right\}. \quad (4.23')$$

Seose (4.22") põhjal on funktsioon

$$\Omega_G = G - \sum_{i=1}^m n_i \mu_i$$

identselt null, ning ei saa seega olla karakteristlikuks funktsiooniks. Suuruste Ω_U , Ω_M ja Ω_F füüsikaline mõtte selgub valemitest (4.9'), (4.14), (4.15) ja (4.28").

Nii näiteks

$$\Omega_F(T, V, \mu_1, \dots, \mu_m) = F - G = -pV.$$

Lõpuks märgime, et kõik nii selles kui ka kahes eelmises paragrahvis karakteristlike funktsioonide kohta formuleeritud seosed on kergesti üldistatavad ka juhule, kus süsteemi oleku määramiseks on tarvis kasutada enam kui üht välist parameetrit (X_1, X_2, \dots, X_n). Seosevõrrandid üksikute karakteristlike funktsioonide vahel (4.9'), (4.14) ja (4.15) tulevad loomulikult asendada järgmistega:

$$\left. \begin{aligned} H &= U + \sum_{i=1}^n y_i X_i \\ F &= U - ST \\ G &= H - ST = U + \sum_{i=1}^n y_i X_i - ST \end{aligned} \right\} \quad (4.24)$$

§ 5. Entroopia ja karakteristlike funktsioonide arvutamine.

Analüüsime kõigepealt teoreetilisi võimalusi entroopia ja karakteristlike funktsioonide leidmiseks. Praktelist huvi pakuvad juhud, kus sõltumatuteks muutujateks on T ja V ning T ja p . Arvesse tuleb ka muutujate paar p ja V , kuigi pole olekufunktsiooni, mis oleks nendes muutujates karakteristlik. Vaatleme neid võimalusi lähemalt.

1. Sõltumatud muutujad T ja V .

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV.$$

$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$ on juba arvutatud (vt. (4.16')). Leiame $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{dS_V}{dT} = \frac{\left(\frac{dQ}{T}\right)_V}{dT} = \frac{1}{T} \frac{(dQ)_V}{dT} = \frac{C_V}{T},$$

seega

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV. \quad (4.25)$$

Võime leida ka dU :

$$dU = TdS - pdV = C_V dT + \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V T - p\right] dV \quad (4.25')$$

ning pärast võrrandite (4.25, 25') integreerimist ka vaba-energia $F = U - ST$. Muide, valemist (4.25') saaksime automaatselt varem ringprotsesside meetodil tuletatud seose (4.4).

2. Sõltumatud muutujad T ja p .

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp.$$

Kasutame seost (4.17') ja peame silmas, et

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{dS_p}{dT} = \frac{1}{T} \frac{(dQ)_p}{dT} = \frac{C_p}{T},$$

siis

$$dS = \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp. \quad (4.26)$$

3. Sõltumatud muutujad p ja V .

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p dV + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V dp.$$

Peame silmas, et

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V,$$

siis

$$dS = \frac{C_p}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV + \frac{C_v}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_v dp. \quad (4.27)$$

Teades entroopiat võime leida ka teisi olekufunktsioon-
ne, samuti süsteemile juurdeantavat soojushulka

$$\delta Q = T dS. \quad (4.14)$$

Saadud võrrandite rakendamiseks konkreetsetele süsteemidele on tarvis teada nende olekuvõrrandit $f(T, V, p) = 0$ ning kas C_v või C_p sõltuvust temperatuurist. Meenutagem, et teades ühte soojusmahtuvustest ja olekuvõrrandit, võime teise alati arvutada (vt. (2.10), (4.4) ja ülesanne 1)

$$C_p - C_v = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = -T \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p^2}{\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T} \quad (4.28)$$

Soojusmahtuvuse C_v sõltuvus ruumalast ja C_p sõltuvus rõhust konstantse temperatuuri juures on määratavad seostest (4.25) ja (4.26) pidades silmas, et entroopia teist järku segatuletised ei sõltu diferentseerimise järjekorrast. Seega

$$\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{C_v}{T} \right)_T = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial C_v}{\partial V} \right)_T = \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_v \quad (4.28)$$

ehk

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_v \quad (4.28')$$

ja analoogiliselt

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p} \right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p \quad (4.29')$$

* Valem (4.28) võime saada väga lihtsasti ka seostest (4.24) ja (4.26)

$$\delta Q_p = C_p dT = C_v dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dV_p.$$

Kuna entroopia ja karakteristikud funktsioonid on defineeritud diferentsiaalvõrrandite abil, siis on võimalik üheselt määrata vaid nende väärtusi teatud standardoleku suhtes. Nende funktsioonide tabelite (neid kasutatakse laialdaselt praktilisteks arvutusteks) koostamisel valitakse harilikult standardolekuks lihtaine stabiilne faas temperatuuril $+25^{\circ}\text{C}$ (harvemini 0°C) ja rõhul 1 atm. Lähteandmed saadakse seejuures põhiliselt kalorimeetrilistest mõõtmistest (soojusmahtuvused ja varjatud soojused).

Ü l e s a n d e i d .

1. Näidata, et pindpinevuskoeffitsiendi sõltuvust temperatuurist kirjeldab võrrand (vt. (1.8))

$$\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_\epsilon = -\frac{\Lambda_\epsilon}{T},$$

kus Λ_ϵ on varjatud soojus pindkihi isotermilisel suurendamisel pinnaühiku võrra.

M ä r k u s . Vaadelda pööratavat Carnot' tsükli t õhukese pindkihiga (vedelikukile traatraamis), ning pidada silmas, et pindpinevuskoeffitsient \propto sõltub ainult temperatuurist.

2. Näidata, et küllastatud auru rõhu sõltuvust temperatuurist kirjeldab Clapeyron-Clausiusi võrrand

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T(v_2 - v_1)},$$

kus λ - aurustumissoojus (mooli kohta) v_1 ja v_2 vastavalt vedeliku ja auru moolruumalad.

M ä r k u s . Vaadelda pööratavat Carnot' tsükliit vedelikust ja küllastatud aurust koosneva süsteemina. Lihtsuse mõttes võib eeldada, et isotermilisel paisumisel (temperatuuril T) aurustub 1 mool ainet (selleks kulub soojus $Q_1 = \lambda$). Adiabaatilisel paisumisel rõhk ja temperatuur langevad vastavalt αp ja αT võrra. Kuna isotermilisel paisumisel on rõhk konstantne, siis paisumistöö $W_1 = (v_2 - v_1)p$. Adiabaatilisel kokkusurumisel (temperatuur $T - \alpha T$) tehakse aga süsteemi kallal töö

$$W_2 = (v_2 - v_1)(p - \alpha p).$$

3. Arvutada n mooli ideaalse gaasi entroopia, siseenergia, entalpia, vabaenergia ja termodünaamiline potentsiaal muutujates a) V, T b) p, V ja c) p, T ning siseenergia ja entalpia ka karakteristiklikes muutujates, eeldusel, et $C_v = \text{const.}$

V a s t u s .

$$U = C_v T + U_0 = C_v \left(\frac{V}{n}\right)^{\gamma-1} e^{\frac{S}{C_v}} e^{-\frac{S_0}{C_v}} + U_0,$$

$$S = C_v \ln T + nR \ln \left(\frac{V}{n}\right) + S_0,$$

$$F = -nRT \ln \left(\frac{V}{n}\right) + (C_v - S_0)T - C_v T \ln T + U_0,$$

$$G = nRT \ln p + (C_p - S_0)T - C_p T \ln T + U_0,$$

$$[C_v = n c_v, C_p = n c_p = n(c_v + R)].$$

4. Arvutada van der Waalsi gaasi entroopia, siseenergia entalpia, vabaenergia ja termodünaamiline potentsiaal eeldusel, et $C_v = \text{const.}$

V a s t u s .

$$u = c_v T - \frac{a}{v} + u_0,$$

$$s = c_v \ln T + R \ln(v-b) + s_0 = \ln [T^{c_v} (v-b)^R] + s_0 \quad \text{jne.}$$

5. Arvutada van der Waalsi gaasi adiabaadi võrrand ja $C_p - C_v$, eeldusel et $C_v = \text{const.}$

M ä r k u s . Kasutada adiabaadi tingimust $dS=0$ ja seost (4.27).

6. Lahendada ülesanded 1 ja 2 karakteristlike funktsioonide meetodil.

M ä r k u s . Ülesande 2 korral tuleb kasutada seost (4.16'), mida võib anda selliselt $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T = \frac{\alpha S_p}{\alpha V}$ ning avaldada vedeliku hulga dm aurustumisele vastavad dS_p ja dV aurustumissoojuse, vedeliku ja auru moolruumalade kaudu. Ülesande 1 korral tuleb kasutada sama seost, pidades silmas vastavusi $V \rightarrow v$ ja $p \rightarrow -\alpha$.

7. Kas ja millal võib vee kohta kehtida seos $C_p = C_v$?

M ä r k u s . Kasutada seost (4.27), pidades silmas, et $\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \alpha$ (ruumpaisumiskoeffitsient), ja $-\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \gamma$ (isotermiline kokkusurutavus).

8. Näidata, et C_p , ruumpaisumiskoeffitsiendi $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ ja adiabaatilise temperatuurikoeffitsiendi $\chi = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s$, mis määrab temperatuuri langemise adiabaatilisel paisumisel, vahel kehtib seos $\chi = \frac{TV\alpha}{C_p}$.

M ä r k u s . Kasutada valemit (4.25).

9. Leida Hooke'i seadusele alluva varda energia, vabaenergia ja entroopia, eeldades, et elastsustegur M sõltub vaid temperatuurist.

M ä r k u s . (1.9) järgi elastsel deformatsioonil varda poolt tehtav töö $dW = -f dL$ (1). Hooke'i seaduse järgi on elastsustung f võrdeline deformatsiooniga $f = ML$.

Võrreldes töö avaldist (1) tööga gaasi paisumisel $\delta W = p dV$, näeme, et ruumalale V vastab deformatsioon L , rõhule p aga $-\frac{f}{2}$. Selline asendus tuleks läbi viia § 5 valemites, Hooke'i seadus (2) on samaväärne olekuvõrrandiga.

V a s t u s .

$$U = U_0(T) + \frac{(L)^2}{2} \left(M - T \frac{dM}{dT} \right),$$

$$S = S_0(T) - \frac{L^2}{2} \frac{dM}{dT},$$

$$F = F_0(T) + \frac{ML^2}{2},$$

kus

$$S_0 = -\frac{dF_0}{dT} \quad \text{ja} \quad U_0 = F_0 - \frac{dF_0}{dT} T.$$

10. Eelmise ülesande tulemusi kasutades arvutada elast-ses vardas isotermilisel deformeerimisel (venitamisel) neelduv soojus ja temperatuuri muutus adiabaatilisel deformeerimisel.

V a s t u s .

$$\delta Q = -T \frac{dM}{dT} L dL \quad \text{ja} \quad dT = \frac{T}{C_L} \frac{dM}{dT} dL.$$

11. Lahendada ülesanne 2 (III ptk.) kasutades karakteristikke funktsioone.

M ä r k u s . Reaktsioonid galvaani elemendis toimugu isobaariliselt (välisrõhul) ja isotermiliselt, Gibbs-Helmholzi võrrandi (4.19') põhjal

$$G_2 - G_1 = H_2 - H_1 + T \left(\frac{\partial(G_2 - G_1)}{\partial T} \right)_p, \quad (1)$$

kusjuures entalpia muutus isobaarilisel protsessil on võrdne süsteemile antava soojusega

$$H_2 - H_1 = \delta Q_p = -Q_p. \quad (2)$$

(Q_p - isobaariliselt toimuva reaktsiooni soojuslik efekt).

Termodünaamilise potentsiaali muutus isobaarilis-iso-

termilisel protsessil on aga antud juhul võrdne galvaani elemendis laengute ülekandmiseks tehtava tööga δW_{em}

$$G_2 - G_1 = -\delta W_{em} . \quad (3)$$

Et

$$\begin{aligned} dU &= \delta Q - p dV - \delta W_{em} = T dS - p dV - \delta W_{em} , \\ T dS &= dU + p dV + \delta W_{em} , \end{aligned} \quad (4)$$

siis liites seose (4) mõlemale poolele $d(pV - TS)$, saame

$$dG = -S dT + V dp - \delta W_{em} ,$$

kust eeldusel, et $dT = 0$ ja $dp = 0$, järeldebki (3).

Antud juhul $\delta W_{em} = \mathcal{E} de$, kus de - elementi läbinud laeng ja \mathcal{E} - elektromotoorne jõud.

12. Näidata, et pööratava galvaani elemendi elektromotoorse jõu sõltuvuse rõhust määrab valem $\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial p}\right)_T = V_1 - V_2$, kus V_1 on elektrolüüdi algruumala elemendis ja V_2 - ruumala pärast nende keemiliste reaktsioonide toimumist, mis tõid kaasa ühiklaengu ülekandumise ühelt elektroodilt teisele.

M ä r k u s . Isotermilise protsessi töö on määratud vabaenergia muutusega:

$$\delta W = F_1 - F_2 = \mathcal{E} + p(V_2 - V_1) \quad (1)$$

(laenguühiku kohta). Meid huvitava seose saamiseks tuleb diferentseerida avaldist (1) rõhu p järgi konstantsel temperatuuril ja arvestada asjaolu, et $\left(\frac{\partial F}{\partial p}\right)_T = \frac{\partial}{\partial p}(G - pV)_T = -p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$.

13. Elemendi elektromotoorse jõu sõltuvust temperatuurist kirjeldab valem (t - temperatuur Celsiuse skaalas)

$$\begin{aligned} \mathcal{E} &= [0,96466 + 1,74(t-25) \cdot 10^{-7} + \\ &\quad + 3,8(t-25)^2 \cdot 10^{-9}] \text{ volti.} \end{aligned}$$

Leida, milline osa elemendi elektromotoorsest jõust tuleb

soojusreservuaarilt ja kui suur on reaktsiooni soojus 25°C juures (ühe kuloni kohta).

V a s t u s . Soojusreservuaarilt saadakse elektromotoorne jõud $T\left(\frac{\partial\phi}{\partial T}\right)_p = 4,585 \cdot 10^2$ volti ja $q_p = 0,9187 \frac{\text{J}}{\text{C}}$.

14. Madalatel temperatuuridel on Debye' seaduse kohaselt kristallide soojusmahtuvus C_v võrdeline absoluutse temperatuuri kuubiga $C_v = \alpha T^3$ (α sõltub aimest ja ruumalast). Näidata, et madalatel temperatuuridel on $C_p - C_v$ võrdeline temperatuuri seitsmenda astmega.

M ä r k u s . Et $C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = \alpha T^3$, siis siseenergia sõltuvuse temperatuurist määrab valem $U = \int \alpha T^3 dT = \frac{\alpha}{4} T^4$. Gibbs-Helmholtzi võrrandi (4.18) põhjal $F = -\frac{\alpha}{12} T^4$ ja $S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_v = \frac{\alpha}{3} T^3$ ja siit $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \sim T^3$. Et tahkete ainete soojusmahtuvused C_v ja C_p erinevad vähe, siis saame analoogiliselt ka $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \sim T^3$. Nõutava tulemuse saamiseks tuleb kasutada veel valemeid (4.27), (4.16) ja (4.17').

15. Vee ruumpaisumiskoeffitsient muudab märki $+4^{\circ}\text{C}$ juures, olles vahemikus $0^{\circ} < t < 4^{\circ}$ negatiivne. Näidata, et selles temperatuurintervallis vee temperatuur adiabaatilisel kokkusurumisel langeb, kuna kõigil gaasidel ja teistel vedelikel temperatuur tõuseb.

M ä r k u s . Kasutada valemit (4.11) ja ülesannete 5 ja 7 (§ 1) tulemusi (kokkusurutavus $\kappa = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ on alati positiivne).

16. Näidata, et süsteem, mis rahuldab tingimusi $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ ja $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0$ peab alluma ideaalse gaasi olekuvõrrandile.

M ä r k u s . Kasutada valemeid (4.4), (4.9), (4.26).

17. Kummipaela olekuvõrrand on järgmine:

$$f = \alpha T \left[\frac{L}{L_0} - \left(\frac{L}{L_0} \right)^2 \right]$$

f - pinge, $\alpha = 1,3 \cdot 10^3 \frac{\text{dyn}}{\text{deg}}$, L - paela pikkus meetrites, $L_0 = 1 \text{ m}$. Näidata, et paela siseenergia sõltub ainult temperatuurist! Leida töö ja paelas neelduv soojus paela isothermilisel venitamisel, kui algpikkus on 1 m ja lõpppikkus 2 m, $T = 300^\circ \text{ K}$! Milline oleks varda lõpptemperatuur, kui paela venitatakse isotroopiliselt ja paela soojusmahtuvus $C_L = 1,2 \frac{\text{J}}{\text{deg}}$?

M ä r k u s . Ülesande 9 eeskujul saame valemiga

(4.4) analoogilise valemiga

$$\left(\frac{\partial U}{\partial L} \right)_T = f - T \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_L.$$

V a s t u s . Töö isothermilisel protsessil $W_u = 3,9 \text{ J}$ ja paelas neeldunud soojus $3,9 \text{ J} = 0,93 \text{ cal}$. Paela lõpptemperatuur $T_1 = 300 e^{0,0108} = 303,3^\circ \text{ K}$.

18. Kahefaasiline süsteem vedelik-aur sooritab pööratava ringprotsessi $ABCDEF$ (vt. joon. 15). Protsessid ABC ja DEF on isothermilised, CD ja FA - adiabaatilised. Gaasiline faas on ideaalne gaas, olekus A on kogu süsteem (1 mool) vedelas faasis. Määrata kogu töö ringprotsessil, kui temperatuurid $T_1 = 300^\circ \text{ K}$ ja $T_2 = 150^\circ \text{ K}$, aurustumissoojus temperatuuril T_1 : $\lambda = 200 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$, $v_A = 0,5 \text{ l}$, $v_B = 1 \text{ l}$ ja $v_C = 2,71828 \text{ l}$.

V a s t u s . $W = 325 \text{ cal} = 1365 \text{ J}$.

19. Määrata süsteemi vabaenergia, olekuvõrrand ja töö isothermilisel paisumisel meelevaldse temperatuuri T juures, kui isothermilise paisumise töö temperatuuril T_0 aval-

dub järgmiselt

$$W = RT_0 \ln \frac{V}{V_0}$$

(V_0 - algruumala ja V - lõppruumala) ja entroopia

$$S = R \frac{V}{V_0} \left(\frac{T}{T_0} \right)^\alpha \quad (V_0, T_0 \text{ ja } \alpha \text{ on fikseeritud konstandid}).$$

V a s t u s .

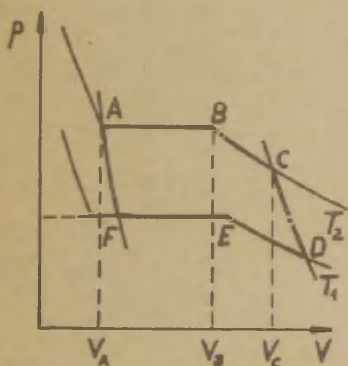
$$F = -RT_0 \ln V + \frac{RV_0 T_0}{(\alpha+1)V} \left[1 - \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\alpha+1} \right].$$

20. Leida süsteemi olekuvõrrand ja siseenergia sõltuvus ruumalast muutujates T, V, n (n - aine hulk moolides), kui a) süsteemi entroopia

$$S = nA \left(\frac{U}{n} \right)^{\frac{1}{2}} \ln \frac{V}{n},$$

b) süsteemi karakteristik funktsioon $\Omega = -Be^{\frac{\mu}{2T}} T^{\frac{1}{2}} V$.

V a s t u s .



Joon. 15.

$$a) \quad p = \frac{8n}{9A^2 TV \left(\ln \frac{V}{n} \right)^3},$$

$$b) \quad p = \frac{nRT}{V}.$$

21. Millistes muutujates

on seotud energia $U - F = ST$

karakteristlik funktsioon?

Leida see karakteristik funktsioon ideaalse gaasi jaoks!

M ä r k u s .

Uurida, milline funktsioonidest Ω (4.23) on võrdne korrutisega ST .

22. Kasutades karakteristikku funktsiooni Ω , näidata, et ühekomponendilises süsteemis erisoojuste C_{Vn} ja

$C_{V\mu}$ vahel kehtib seos

$$C_{Vn} - C_{V\mu} = - \frac{T \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_\mu}{\left(\frac{\partial n}{\partial \mu} \right)_T}.$$

M ä r k u s . Pidada silmas märkust valemi (4.28) juures.

23. Näidata, et keemilised potentsiaalid $\mu_i(T, p, n_1, \dots, n_m)$ on moolhulkade n_1, \dots, n_m suhtes nullinda astme homogeensed funktsioonid.

M ä r k u s . Funktsiooni $f(x_1, \dots, x_m)$ nimetatakse q -astme homogeenseks funktsiooniks muutujatest x_1, \dots, x_m , kui

$$f(tx_1, tx_2, \dots, tx_m) = t^q f(x_1, x_2, \dots, x_m).$$

Euleri teoreemi kohaselt rahuldab iga q -astme homogeenne funktsioon võrrandit $\sum_{i=1}^m x_i \frac{\partial f}{\partial x_i} = qf$ (2). Võrrand (2) järel dub võrrandist (1), kui seda diferentseerida t järgi ja seejärel võtta $t=1$. Ülesandes püstitatud väite tõestuseks tuleb niisiis, kasutades keemilise potentsiaali definitsioonivalemit $\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, p, \bar{n}_k}$ ja seost (4.23'), näidata, et $\sum_{i=1}^m n_i \frac{\partial \mu_i}{\partial n_i} = 0$.

24. On teada, et $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = A + BV + CT$

ja $C_V = a + bV + cT + \frac{1}{2}dV^2 + eVT + \frac{1}{2}fT^2$,

kus $A, B, C, a, b, c, d, e, f$ on konstandid. Kas võivad olla kõik konstandid sõltumatud? Leida nende andmete põhjal kõige üldisem avaldis vabaenergia $F(T, V)$ jaoks.

V a s t u s . $e = C$, $b = d = 0$ (vt. (4.29)),

$$F = -a(T \ln T - T) - \frac{1}{2}cT^2 - \frac{1}{12}fT^3 - ATV - \frac{1}{2}CVT^2 - \frac{1}{2}BV^2T + F(V)$$

($F(V)$ - meelevaldne funktsioon ruumalast).

V p e a t ü k k .

TERMODÜNAAMILISE SÜSTEEMI TASAKAALUTINGIMUSED.

§ 1. Mittepööratavad protsessid ja tasakaalu üldised tingimused.

Termodünaamika meetodid lubavad teha järeldusi ka mittepööratavate (spontaansete) protsesside suuna kohta ja samuti formuleerida termodünaamilise tasakaalu tingimusi, s. t. tingimusi, millal spontaansed protsessid lakkavad. Termodünaamilise tasakaalu teooria loojaks on J. W. Gibbs, kes oma klassikalises töös "Heterogeensete süsteemide tasakaalust" (1876 - 78) üldistab mehhaanikast tuntud võimalike nihete printsiibi ja sellel baseeruva analüütilise staatika matemaatilise aparatuuri termodünaamiliste süsteemide juhule. Selle teooria füüsikaliseks aluseks on termodünaamika II printsiip. Seoste (3.15, 15') põhjal võime seda formuleerida selliselt:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + \Delta . \quad (5.1)$$

Mittenegatiivne funktsioon Δ on n.-ö. süsteemi mittepööratavuse mõõduks: tasakaaluliste protsesside korral on Δ null ja reaalsete protsesside korral ta erineb nullist se-

da rohkem, mida halvemini on rahuldatud kvaasiataatililisuse tingimused. Seosest (5.1) on näha, et entroopia muutub süsteemi juurdetoodava või süsteemist väljavõetava soojuse arvel (liige $\frac{\delta Q}{T}$), samuti ka süsteemis toimuvate mittepööratavate sisemuutuste arvel (keemilised reaktsioonid, difusioon, kiirgus, hõõrdumine jne.).

Isoleeritud süsteemis ($\delta Q = 0$) toimuvate protsessidega kaasneb üldiselt entroopia kasvamine.

$$\Delta S = \Delta \geq 0. \quad (5.1')$$

See kestab seni, kuni süsteem jõuab tasakaaluolekusse, kus entroopia jääb konstantseks ($\Delta S = 0$). Järelikult võime isoleeritud süsteemi tasakaalutingimust formuleerida selliselt

$$S_0 = S_{\max},^* \quad (5.2)$$

s. t. isoleeritud süsteemi tasakaaluolekus on entroopia maksimaalne. Niisiis isoleeritud tasakaalulise süsteemi võimalike infinitesimaalsete olekumuutuste korral

$$\delta S_0 = 0 \quad \text{ja} \quad \delta^2 S_0 < 0. \quad (5.2')$$

Lihtne on formuleerida isoleeritud süsteemi tasakaalutingimust ka siseenergia abil. Termodünaamika I printsiibi ja (9.1) põhjal võime kirjutada:

$$dU = \delta Q - \delta W = \delta Q - p dV = T dS - p dV - T \Delta. \quad (5.3)$$

Seega konstantse entroopia ja ruumala korral (üldjuhul peavad olema konstantsed kõik välised parameetrid) siseenergia

* Indeksiga null tähistame entroopia ja teiste olekufunktsioonide tasakaalulisi väärtusi.

kas väheneb või jääb muutumatuks

$$(\alpha U)_{S,V} = -T\Delta \quad (5.3')$$

Tasakaaluolekus on niisiis siseenergia minimaalne

$$(U_0)_{S,V} = U_{\min} \quad (5.4)$$

ehk

$$(\delta U_0)_{S,V} = 0 \quad \text{ja} \quad (\delta^2 U_0)_{S,V} > 0. \quad (5.4')$$

Analoogilisi tasakaalutingimusi saame formuleerida ka entalpia abil. (4.9) ja (5.3) põhjal

$$dH = dU + d(pV) = TdS + Vdp - T\Delta. \quad (5.5)$$

Seega tasakaaluolekus konstantse entroopia ja rõhu juures on entalpia minimaalne (üldjuhul peavad olema konstantsed entroopia ja kõik üldistatud jõud)

$$(H_0)_{S,p} = H_{\min} \quad (5.6)$$

ehk

$$(\delta H_0)_{S,p} = 0 \quad \text{ja} \quad (\delta^2 H_0)_{S,p} > 0. \quad (5.6')$$

Saadud tingimustel (5.4,4') ja (5.6,6') ei ole erilist praktilist väärtust, sest entroopia ei ole otseselt mõõdetav ja seega on ka entroopia konstantsust raske kontrollida. Rakenduslikult hoopis tähtsamad on vabaenergia ja Gibbsi potentsiaali kaudu avalduvad tasakaalutingimused. (4.14) ja (5.3) alusel võib kirjutada

$$dF = dU - d(TS) = -SdT - p dV - T\Delta. \quad (5.7)$$

Konstantse ruumala ja temperatuuri korral

$$(\alpha F)_{T,V} = -T\Delta. \quad (5.7')$$

Järelikult tasakaaluolekus

$$(F_0)_{T,V} = F_{\min} \quad (5.8)$$

ehk

$$(\delta F_0)_{T,V} = 0 \quad \text{ja} \quad (\delta^2 F_0)_{T,V} > 0.$$

Niisiis, isotermilisel mittepöörataval protsessil, mis toimub ilma välise tööta ($dV=0$), süsteemi vabaenergia väheneb, kuni saavutab tasakaaluolekus minimaalse väärtuse. Seosest (7.7) võime välja lugeda ka ühe juba varem leitud tulemuse. Selleks vaatleme tööd isotermilisel protsessil

$$dW = p dV = - (dF)_T - T d\Delta.$$

Näeme, et töö pöörataval protsessil ($\Delta = 0$) on suurem kui mittepöörataval ($\Delta > 0$).

Lähtudes termodünaamilise potentsiaali avaldisest

$$dG = -SdT + Vdp - Td\Delta, \quad (5.9)$$

leiame, et etteantud temperatuuri ja rõhu korral on termodünaamiline potentsiaal minimaalne

$$(G_0)_{T,p} = G_{\min} \quad (5.10)$$

ehk

$$(dG_0)_{T,p} = 0 \quad \text{ja} \quad (d^2G_0)_{T,p} > 0. \quad (5.10')$$

Seni vaadeldud tasakaalutingimused (5.2), (5.4),

(5.6), (5.8) ja (5.10) kehtivad eeldusel, et aine hulk süsteemis on jääv. Kasutades karakteristikke funktsioone Ω_u , Ω_H ja Ω_F (4.23), saame formuleerida tasakaalutingimusi ka keemilise potentsiaali fikseeritud väärtuste korral. Eriti huvitav on seejuures juht, kus selline muutuva ainehulgaga süsteem on termostaadis ($T = \text{const}$) ja fikseeritud rõhu all ($p = \text{const}$). Pidades silmas seoseid (4.21) ja (5.1), saame

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i - Td\Delta$$

ning lahutades selle võrduse mõlemast poolest täisdiferentsiaali $d(\sum_i \mu_i n_i)$, saame

$$d\Omega_G = -SdT + Vdp - \sum_i n_i d\mu_i - T\Delta, \quad (5.11)$$

kus

$$\Omega_G = G - \sum_i \mu_i n_i. \quad (5.11')$$

Niisiis mittestaatilistes protsessides, mis toimuvad konstantse temperatuuri, rõhu ja keemiliste potentsiaalide juures, funktsioon Ω_G kahaneb, saavutades tasakaaluolekus minimaalse väärtuse null (vt. (4.23')):

$$(\Omega_G)_e = 0, \quad (d\Omega_G)_e = 0, \quad (d^2\Omega_G)_e > 0. \quad (5.12)$$

Tuleb märkida, et ainuüksi siin formuleeritud termodünaamilise süsteemi tasakaalutingimuste põhjal ei saa veel öelda, kas protsess, mis viib süsteemi tasakaaluolekusse, ka tingimata toimub. Tõepoolest, on teada väga palju keemilisi reaktsioone, mis teatud tingimustel on termodünaamiliselt võimalikud (näit. vabaenergia väheneb), ent tegelikult toimuvad vaid sobivate katalüsaatorite juuresolekul.

Omaette probleemiks on ka termodünaamilise tasakaalu püsivus. Nii võib entroopia omada mitut maksimumi, sel juhul on süsteemil ka mitu tasakaaluolekut. Seda olekut, millele vastab suurim entroopia maksimumidest, nimetatakse absoluutselt püsivaks ehk stabiilseks. Kõiki teisi - meta-stabiilseteks.

§ 2. Termodünaamiliste funktsioonide määramisest mittetasakaalulistes olekutes.

Neljandas peatükis peatusime entroopia, siseenergia ja teiste olekufunktsioonide arvutamisel tasakaaluolekutes,

kõik nad avalduvad funktsioonidena sõltumatutest välisparameetritest ja ühest siseparameetrist (näiteks temperatuurist).

Mittetasakaalulised olekud ei ole määratud väliste parameetrite ja ainult ühe siseparameetri abil, vaid nende iseloomustamiseks tuleb sisse tuua veel üks või mitu täiendavat siseparameetrit. Sellisteks parameetriteks võivad näiteks olla mingi kindla ainehulga poolt hõivatud osasüsteemi ruumala ja energia, aine tiheduse ja temperatuuri jaotus süsteemis, keemiliselt reageerivate ainete korral võiksid nendeks olla ka üksikute komponentide hulgad jne. Entroopia, siseenergia ja teised olekufunktsioonid sõltuvad järelikult mitte ainult tasakaaluolekut iseloomustavatest sõltumatutest parameetritest, vaid ka antud mittetasakaalulist olekut määravatest täiendavatest siseparameetritest. Kuna mittetasakaalulised olekud tekivad harilikult mittestaatiliste protsesside käigus, siis selliste olekute jaoks näib entroopia ja karakteristiklike funktsioonide arvutamine olevat kaunis lootusetu ülesanne, sest mittepööratavatel protsessidel ilmub nende definitsioonvalemitesse (vt. näit. (5.1) (5.3)) määramatu funktsioon Δ . Osutub siiski, et teatud mõtteliste eksperimentide abil on mistahes mittetasakaaluline olek saavutatav kvaasistaatiliselt (s. t. üksteisele järgnevate tasakaaluolekute kaudu!).

Analüüsime lühemalt ühte lihtsamat seda laadi võimalust. Kõigepealt jaotame vaadeldava süsteemi küllalt suureks hulgaks osasüsteemideks ning eraldame need üksteisest

lõpmata õhukeste vaheseintega, mis üldjuhul peavad kõrvaldama osasüsteemide vahelise soojusliku, mehaanilise kui ka ainevahetusliku interaktsiooni. Kui eeldame veel, et vaheseinad liiguvad hõõrdumiseta ning ainult oma puutuja sihis, siis töö vaheseinte sisse- ja väljaviimisel on null. Osasüsteemid peavad olema küll makroskoopilised, kuid nii väikesed, et neid võib vaadelda tasakaalulistena vaatamata sellele, et uuritav süsteem tervikuna on mittetasakaaluline. Tasakaaluliste osasüsteemide entroopiat, siseenergiat ja teisi olekufunktsioone me oskame juba arvutada, sest iga tasakaaluolek on saavutatav standardolekust lähtuva kvaasistaatilise protsessi abil. Entroopia ja karakteristiklike funktsioonide aditiivsuse tõttu avalduvad vaheseinte abil tasakaaluliseks muudetud liitsüsteemi olekufunktsioonid osasüsteemide vastavate olekufunktsioonide summana

$$S = \sum_i S_i ; \quad U = \sum_i U_i \quad \text{jne. (5.13)}$$

Uuritava süsteemi mittetasakaalulise oleku saamiseks tuleb vaheseinad eemaldada; et selleks ei kulu tööd ega soojust, siis võime lugeda valemid (5.13) kehtivaks ka sel teel saadava mittetasakaalulise oleku jaoks.

Rakendame nüüd toodud metoodikat isoleeritud süsteemi tasakaalutingimuste (5.2;2') uurimiseks. Oletame, et süsteem on mitmekomponendiline, kuid keemilised reaktsioonid puuduvad. Valemite (5.13) ja (4.21) põhjal võime tasskaalu tarviliku tingimuse $\delta S_0 = 0$ anda järgmiselt:

$$\delta S \equiv \sum_{i=1}^n \delta S_i = \sum_{i=1}^n \frac{\delta U^i + p^i \delta V^i - \sum_{k=1}^m \mu_k^i \delta n_k^i}{T^i} = 0. \quad (5.14)$$

Selleks, et saadud seoseid võiks ilma muutmata rakendada ka mitmefaasilistele süsteemidele, nummerdame osasüsteeme ülemiste indeksitega (neid olgu kokku n), komponente aga alumiste indeksitega. Kuna vaadeldav süsteem on kinnine, siis

$$\left. \begin{aligned} U &= \sum_i U^i = \text{const} \\ V &= \sum_i V^i = \text{const} \\ n_\kappa &= \sum_i n_\kappa^i = \text{const} \end{aligned} \right\} . \quad (5.15)$$

Need seosed peavad kehtima ka süsteemi kõigi võimalike olekumuutuste korral, seega

$$\sum_i \delta U^i = 0, \quad \sum_i \delta V^i = 0, \quad \sum_i \delta n_\kappa^i = 0. \quad (5.15')$$

Lisatingimusi (5.15') (neid on kokku $m+2$) on ekstreemumitingimuses (5.14) kõige lihtsam arvestada Lagrange'i määramatute kordajate meetodil. Selleks korrutame esimest võrrandit (5.15) konstandiga α , teist konstandiga β ning ülejäänud võrrandid vastavalt konstantidega λ_κ ($\kappa = 1, 2, \dots, m$) ja liidame ekstreemumtingimusele (5.14)

$$\delta S = \sum_i \left[\left(\frac{1}{T^i} + \alpha \right) \delta U^i + \left(\frac{P^i}{T^i} + \beta \right) \delta V^i - \frac{\sum_{\kappa=1}^m (\mu_\kappa^i - \lambda_\kappa) \delta n_\kappa^i}{T^i} \right] = 0. \quad (5.14'')$$

Tingimuses (5.14'') võime nüüd kõiki variatsioone δU^i , δV^i ja δn_κ^i lugeda üksteisest sõltumatuteks, ning seega peavad nullid olema kõigi variatsioonide kordajad eraldi. Nii saame kõigepealt

$$T^1 = -\frac{1}{\alpha} = T^2 = T^3 = \dots = T^n = T. \quad (5.16)$$

Edasi, võrrutades nulliga δV^i kordajad ja arvestades tingimust (5.16)

$$p^1 = p^2 = \dots = p^n = p = -pT, \quad (5.17)$$

ja lõpuks

$$\mu_k^1 = \mu_k^2 = \dots = \mu_k^n = \mu_k \quad (k=1,2,\dots,m). \quad (5.18)$$

Niisiis on isoleeritud süsteem tasakaalus, kui kõigi osasüsteemide temperatuurid, rõhud ja iga komponendi keemilised potentsiaalid on võrdsed (esimene tingimus garanteerib termilise tasakaalu, teine mehaanilise ja ülejäänud nn. keemilise tasakaalu süsteemis).

Samal viisil võib vaadelda ka üldisi tasakaalutingimusi (5.4, 4') (mis viivad ikkagi samadele konkreetsetele järeldustele (5.16) - (5.18)).

Ülejäänud tasakaalutingimuste korral on fikseeritud süsteemi mingi intensiivne olekuparameeter (temperatuur, rõhk või keemiline potentsiaal) ning seda ei saa ka osasüsteemides meelevaldselt varieerida. Mittetasakaalulise oleku isoleerimustajana tuleks sel juhul kasutada neile üldistatud jõududele vastavate üldistatud koordinaatide väärtusi üksikutes osasüsteemides. Näiteks fikseeritud temperatuuri korral varieerime osasüsteemide entroopiaid, fikseeritud rõhu korral osasüsteemide ruumalasid jne. Õeldu illustreerimiseks vaatleme süsteemi fikseeritud temperatuuri ja ruumalaga, mis lihtsuse mõttes koosnegu kahest tasakaalulisest ning fikseeritud ainehulgaga osasüsteemist. Mittetasakaalulises olekus võivad omada meelevaldseid väärtusi kummagi osasüsteemi entroopiad S_1 ja S_2 ning ühe osasüsteemi ruumala V_1 (teise ruumala on määratud seosega $V_2 = V - V_1$). Niisiis

$$F(S_1, S_2, V_1, V_2, T) = F_1(S_1, V_1, T) + F_2(S_2, V_2, T) = U_1(S_1, V_1) - S_1 T + U_2(S_2, V_2) - S_2 T. \quad (5.19)$$

Tasakaalutingimus $(dF_0)_{T,V} = 0$ omandab nüüd järgmise kuju:

$$(dF_0)_{T,V} = \left[\left(\frac{\partial U_1}{\partial S_1} \right)_{T,V_1} - T \right] dS_1 + \left[\left(\frac{\partial U_2}{\partial S_2} \right)_{T,V_2} - T \right] dS_2 + \left[\left(\frac{\partial U_1}{\partial V_1} \right)_{S_1} - \left(\frac{\partial U_2}{\partial (V-V_1)} \right)_{S_2} \right] dV_1 = 0. \quad (5.20)$$

Seega tasakaaluolekus peavad S_1 , S_2 ja V_1 olema sellised, et

$$\left(\frac{\partial U_1}{\partial S_1} \right) = \left(\frac{\partial U_2}{\partial S_2} \right) = T$$

ja

$$\left(\frac{\partial U_1}{\partial V_1} \right)_{S_1} = -P_1 = \left(\frac{\partial U_2}{\partial (V-V_1)} \right)_{S_2} = -P_2. \quad (5.21)$$

Nagu nägime, on võimalik fikseerida õhukeste vaheseinte sissetoomise teel meelevaldseid mittetasakaaluolekuid. Sellest olekust võib süateem minna tõelisse tasakaaluolekusse väga mitmeti: alates spontaansest protsessist ja lõpetades pööratava (s. t. lõpmata aeglaselt toimuva) protsessiga. Neist esimene algab pärast vaheseinte eemaldamist iseenesest, kuna teist tuleks oskuslikult juhtida, muutes vaheseinte omadusi ja võimaldades ka nende nihkumist normaali sihis. Viimasel juhul sooritab vaatlusalune süsteem ka vaheseinte kallal teatud hulga tööd (vt. ka ülesanne 18). On kerge näha, et mittetasakaalulise süsteemi poolt tasakaaluolekusse minekul tehtav töö on maksimaalne siis, kui see protsess toimub pööratavalt. Siin me ei arvesta tööd, mida näiteks võiks paisumisel sooritada juba tasakaaluline süsteem, s. t. eeldame, et süsteemi välised parameetrid jäävad konstantseteks. Vaatleme näiteks adiabaatilisel isoleeritud süsteemi konstantse ruumala

juures. Olgu U_1 süsteemi algenergia ja $U(S)$ energia tasakaaluolekus. Kuna süsteem on soojuslikult isoleeritud, siis ta võib teha tööd vaid siseenergia vähenemise arvel

$$\Delta W = U_1 - U(S).$$

Et

$$\frac{\partial(\Delta W)}{\partial S} = - \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = -T < 0$$

(T - lõppoleku temperatuur) ja soojuslikult isoleeritud süsteemi entroopia ei saa kahaneda, siis on W maksimaalne, kui entroopia jääb kogu protsessi vältel muutumatuks (s. t. kui protsess on pööratav).

Vaatleme nüüd, milline on maksimaalne töö, mida võib sooritada termostaati (mille temperatuur on T_0 ja rõhk p_0) asetatud süsteem, mille temperatuur ja rõhk erinevad termostaadi vaatavatest parameetritest. Termostaat, uuritav süsteem ja objektid, mille kallal tööd tehakse (neid võib vaadelda ka termostaadi osadena), moodustavad isoleeritud süsteemi. Energia jäävuse seaduse kohaselt

$$\Delta U = -\Delta W + p_0 \Delta V_0 - T_0 \Delta S_0$$

($p_0 \Delta V_0$ - termostaadi töö süsteemi kallal - $T_0 \Delta S_0$ - termostaadilt süsteemile antud soojus). Kuna kinnises süsteemis $\Delta V_0 + \Delta V = 0$ ja $\Delta S_0 + \Delta S \geq 0$, siis

$$\Delta W \leq -\Delta U + T_0 \Delta S - p_0 \Delta V \quad (5.22)$$

(ΔS ja ΔV on uuritava süsteemi entroopia ja ruumala muutused). Võrdusmärk valemis (5.22) vastab maksimaalsele tööle.

Valemit (5.22) võime interpreteerida ka kui tasakaalutingimust. Vahetades alg- ja lõppoleku ning pidades silmas,

et uuritava süsteemi kallal tehtud töö

$$\Delta W_v = -\Delta W,$$

saame

$$\Delta W_v \geq \Delta U - T_0 \Delta S + p_0 \Delta V, \quad (5.22')$$

kusjuures

$$(\Delta W_v)_{\min} = \Delta U - T_0 \Delta S + p_0 \Delta V = \Delta(U - T_0 S + p_0 V)$$

annab minimaalse välistöö, mille abil võib viia süsteemi tasakaaluolekust vastavasse mittetasakaaluolekusse. Kui väline töö puudub, siis saavad toimuda süsteemis vaid tasakaaluolekusse viivad protsessid, järelikult

$$U - T_0 S + p_0 V \leq 0.$$

Niisiis, kui termostaadis asuv süsteem jäetakse omapead, hakkab suurus $U - T_0 S + p_0 V$ kahanema, kuni saavutab tasakaaluolekus minimaalse väärtuse.

§ 3. Termodünaamilise tasakaalu stabiilsus.

Elmises paragrahvis me vaatlesime tasakaalu tarvilikke tingimusi (esimene variatsioon vastavast olekufunktsioonist on null). Et kindlaks teha, kas neile tingimustele vastav olek on tõepoolest stabiilne tasakaaluolek, tuleb uurida vastavate olekufunktsioonide teisi variatsioone ($\delta^2 S$ peab olema negatiivne, karakteristlike funktsioonide teised variatsioonid positiivsed). Teine variatsioon on mittetasakaaluolekuid iseloomustavate siseparameetrite suhtes sümmeetriliste kordajatega ruutvorm. Ruutvormide teooriast on teada, et selliste kordajatega ($\alpha_{ik} = \alpha_{ki}$) ruutvorm

$$a_{11}x_1^2 + a_{12}x_1x_2 + \dots + a_{22}x_2^2 + a_{21}x_2x_1 + \dots + a_{nn}x_n^2 + a_{n1}x_nx_1 + \dots \quad (5.23)$$

on positiivselt määratud (s. t. positiivne kõigi muutujate (x_1, \dots, x_n) väärtuste korral) siis ja ainult siis, kui

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{n1} & a_{n2} & \dots & a_{nn} \end{vmatrix} > 0, \quad \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1,n-1} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2,n-1} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{n-1,1} & a_{n-1,2} & \dots & a_{n-1,n-1} \end{vmatrix} > 0, \dots, \quad (5.23')$$

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix} > 0, \quad |a_{11}| > 0.$$

Kui ruutvorm (5.23) on negatiivselt määratud, siis korrutamisel arvuga -1 muutub ta positiivselt määratud vormiks.

Seega kehtivad negatiivselt määratud ruutvormide korral võrratused (5.23'), kui neis asendada kõik kordajad a_{ik} vastasmärgilistega $(-a_{ik})$.

Uurime näiteks tasakaalu stabiilsust süsteemis, mille ruumala ja entroopia hoitakse konstantsetena. Antud juhul

$$\delta^2 U = \sum_i \delta^2 U^i.$$

Et osasüsteemide valik on võrdlemisi suvaline, siis peavad olema positiivsed kõigi osasüsteemide siseenergiate teised variatsioonid, s. t.

$$\delta^2 U^i(S^i, V^i, n_k^i) > 0. \quad (5.24)$$

Vaatleme seda võrratust lähemalt, kusjuures kirjepildi lihtsustamiseks jätame ära osasüsteeme numbrdava ülemise indeksi

$$\begin{aligned} \delta^2 U = & \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_{V, n_k} \delta S^2 + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_{S, n_k} \delta V^2 + \sum_{k=1}^m \left(\frac{\partial^2 U}{\partial n_k^2} \right)_{U, V, n_a} \delta n_k^2 \right] + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \right)_{n_k} \delta S \delta V + \\ & + \sum_{k=1}^m \left(\frac{\partial^2 U}{\partial n_k \partial S} \right)_{V, n_a} \delta S \delta n_k + \sum_{k=1}^m \left(\frac{\partial^2 U}{\partial n_k \partial V} \right)_{S, n_a} \delta V \delta n_k + \sum_{k=1}^m \sum_{l=1}^{k-1} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial n_k \partial n_l} \right)_{U, V, n_a, n_k} \delta n_k \delta n_l. \end{aligned} \quad (5.24')$$

Selleks, et ruutvorm (5.24') oleks positiivselt määratud, peavad tema kordajad rahuldama tervet rida võrratust (vt. (5.23')). Analüüsime neist mõningaid

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_{V, n_k} = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{V, n_k} = \frac{T}{C_V} > 0. \quad (5.25)$$

$$D = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_{V, n_k} & \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right)_{n_k} \\ \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right)_{n_k} & \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_{S, n_k} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \frac{T}{C_V} & \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \\ \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S & -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S \end{vmatrix} > 0. \quad (5.25')$$

Fikseeritud ainehulkade korral garanteerivad need tingimused vaadeldava süsteemi tasakaalu stabiilsuse. Märgime, et nn. tasakaaludeterminant D (5.25') on muutujate vahetuse $T, p \leftrightarrow S, V$ jakobiaan vastasmärgiga. Tõepoolest (4.8") põhjal

$$D = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V & -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \\ \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S & -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S \end{vmatrix} = -\frac{\partial(T, p)}{\partial(S, V)} \quad (5.26)$$

Kasutades jakobiaanide põhiomadust, mille kohaselt muutujate järjestikuste vahetuste jakobiaanid korrutuvad, võime determinandile D anda järgmise väga lihtsa kuju

$$\begin{aligned} D &= -\frac{\partial(T, p)}{\partial(S, V)} = -\frac{\partial(T, p)}{\partial(T, V)} \frac{\partial(T, V)}{\partial(S, V)} = \\ &= -\begin{vmatrix} 1 & 0 \\ \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V & \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V & \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \\ 0 & 1 \end{vmatrix} = -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \frac{T}{C_V} \end{aligned}$$

ehk pidades silmas tingimusi (5.25, 25')

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0. \quad (5.26')$$

Kui vahetame ruutvormis $\delta^2 U$ muutujate järjekorra, siis saame lisaks tingimustele (5.25, 25') veel tingimuse

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_s = -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_s > 0. \quad (5.25'')$$

Sel tingimusel aga ei ole iseseisvat tähtsust, kuna ta järel­dub tingimustest (5.25, 25') (vt. ülesanne 19). Sõltuma­tuksa võime vaadelda tingimusi (5.25') ja (5.25''), sel ju­hul oleks nende järel­duseks tingimus (5.25). Tingimused (5.25) ja (5.25'') aga ei garanteeri veel, et ruutvorm (5.24) on positiivselt määratud.

Analoogiliselt võib uurida ka isoleeritud süsteemi ta­sakaalu stabiilsust. Sel juhul

$$\delta^2 S = \sum_i \delta^2 S^i < 0.$$

Osasüsteemide meelevaldsuse tõttu peab iga $\delta^2 S^i$ olema ne­gatiivselt määratud. Jättes ära veel osasüsteeme nummerdava indeksi, saame

$$\begin{aligned} \delta^2 S = & \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_{V, n_k} \delta U^2 + \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)_{U, n_k} \delta V^2 + \sum_k \left(\frac{\partial^2 S}{\partial n_k^2}\right)_{U, V, n_{\bar{k}}} \delta n_k^2 + \\ & + 2 \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V}\right)_{n_k} \delta U \delta V + 2 \sum_k \left(\frac{\partial^2 S}{\partial n_k \partial U}\right)_{V, n_{\bar{k}}} \delta U \delta n_k + \\ & + 2 \sum_k \left(\frac{\partial^2 S}{\partial n_k \partial V}\right)_{U, n_{\bar{k}}} \delta V \delta n_k + 2 \sum_{k=1}^m \sum_{\ell=1}^{k-1} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial n_k \partial n_\ell}\right)_{U, V, n_{\bar{k}}, n_{\bar{\ell}}} \delta n_k \delta n_\ell < 0. \end{aligned} \quad (5.27)$$

Tingimust (5.27) on lähemalt analüüsitud ülesandes 20. Tasa­kaalu stabiilsust võib loomulikult uurida ka teiste fiksee­ritud parameetrite korral ning teiste olekuparameetrite fluk­tuatsioonide suhtes (vt. ülesanne 1 - 4). Märkimisväärne on seejuures asjaolu, et ka kõigi teiste erijuhtude jaoks ga­ranteerivad tasakaalu stabiilsuse fikseeritud ainehulkade kor­

ral võrratused, mis on ekvivalentssed käesolevas paragrahvis leitudtega (5.25)(5.26').

§ 4. Massitoime seadus ideaalsete gaaside korral.

Formuleerime kõigepealt mõned üldised seosed ühefaasilise süsteemi jaoks, mille komponendid võivad üksteisega reageerida vastavalt võrrandile

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \dots + \nu_m A_m + q_0 = \nu_{m+1} A_{m+1} + \dots + \nu_{m+n} A_{m+n}. \quad (5.28)$$

Üldiselt ei kulge selline reaktsioon kunagi lõpuni, vaid tekib tasakaal alg- ja lõpp-produktide vahel (lagunemis- ja ühinemisreaktsioonide vahel). Käesoleva paragrahvi eesmärgiks ongi selliste süsteemide tasakaalutingimuste formuleerimine.

Huvi pakuvad reaktsioonid, mis toimuvad kas jääval temperatuuril ja rõhul või jääval temperatuuril ja ruumalal. Komponentide moolhulki on loomulik vaadelda süsteemi mistahes (ka mittetasakaalulist) olekut iseloomustavate siseparameetritena. Neid ei saa aga meelevaldselt varieerida, vaid nende muutused peavad olema võrdelised reaktsioonivõrrandi kordajatega.

$$\frac{dn_1}{-\nu_1} = \frac{dn_2}{-\nu_2} = \dots = \frac{dn_m}{-\nu_m} = \frac{dn_{m+1}}{+\nu_{m+1}} = \dots = \frac{dn_{m+n}}{+\nu_{m+n}} = d\xi. \quad (5.29)$$

Suurust ξ nimetame reaktsiooni koordinaadiks. Kui $d\xi > 0$, toimub reaktsioon lõpp-produktide moodustumise suunas, kui $d\xi < 0$, siis algproduktide moodustumise suunas. (4.21) ja

(5.29) põhjal on meie reaktsioonidel Gibbsi potentsiaali ja vabaenergia muutused võrdelised reaktsiooni koordinaadi muutusega

$$(\delta G)_{T,p} = \left(\sum_{i=1}^n \nu_i \mu_i - \sum_{j=1}^m \nu_j \mu_j \right) \delta \xi = -A_{T,p} d\xi.$$

ja

(5.30)

$$(\delta F)_{T,V} = \left(\sum_{i=1}^n \nu_i \mu_i - \sum_{j=1}^m \nu_j \mu_j \right) \delta \xi = -A_{T,V} d\xi$$

Suurust

$$A = \sum_{i=1}^n \nu_i \mu_i - \sum_{j=1}^m \nu_j \mu_j \quad (5.31)$$

nimetatakse reageerivate ainete keemiliseks suguluseks. Mida suurem on mingis olekus A , seda rohkem erineb see olek tasakaaluolekust, ning seda intensiivsemalt peaks toimuma reaktsioon (kui vaja, siis sobivate katalüsaatorite juuresolekul) (5.28) vasakult paremale. Tasakaaluolekus peavad funktsioonid F või G olema minimaalsed, seega jääval temperatuuril ja rõhul või jääval temperatuuril ja ruumalal toimuv keemiline reaktsioon saavutab tasakaalu, kui

$$\sum_{i=1}^n \mu_i \nu_{i,m} - \sum_{j=1}^m \mu_j \nu_j = 0. \quad (5.32)$$

Konkreetsimate tulemuste saamiseks tuleb teada keemilise potentsiaali sõltuvust muutujatest T, p (või V), n_1, \dots, n_{n+m} . Üldkujul saame seda määrata ainult lihtsamate süsteemide: ideaalsete gaaside segu ja nõrkade lahuste korral.

Vaatlustest on teada, et gaaside segu rõhk võrdub üksikute gaaside partsiaalrõhkude summaga

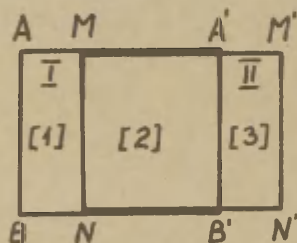
$$p = \sum_i p_i \quad (5.33)$$

(p_i - i-nda gaasi partsiaalrõhk, s. o. rõhk, kui antud ruumalas V puuduksid teised gaasid). Daltoni partsiaalrõhkude seaduse (5.33) füüsikaliseks järelduseks on vastastikuse mõju puudumine gaaside vahel, nii et kõiki karakteristikke funktsioone ja entroopiat võiks arvutada eraldi iga komponendi jaoks ja seejärel tulemused liita. Niisiis

$$S = \sum S_i, \quad G = \sum G_i, \quad U = \sum U_i \quad \text{jne.} \quad (5.34)$$

Kõiki süsteeme, mille korral kehtivad seosed (5.33) ja (5.34) nimetatakse ideaalseteks segudeks.

Õeldu õigsuses võime veenduda järgmise, Gibbsi poolt toodud mõttelise katse abil. Silinder II on lõpmata õhukeste seintega, liibub tihedalt vastu silindrit I ja võib liikuda ilma hõõrdumata silindri I suhtes. Põhjad AB ja MN' samuti kui seinadki ei lase gaasi ega soojust läbi (adiabaatilised kestad). Silindrite põhjad MN ja $A'B'$ on aga poolläbilaskvad ekraanid (vt. joon. 16), MN laseb va-



Joon. 16.

linder II täielikult sisse surutud (põhjad MN , AB ja MN' , $A'B'$ liibuvad paariti). Tõmbame nüüd silindrit II aeglaselt välja

(pööratav protsess). Vastavalt membraanide omadustele koguneb komponent i ruumi $ABMN$ /1/, esialgne lähtesegu jääb ruumalasse $MNA'B'$ /2/. Segu ilma 1-nda komponendi ta piirkonda $M'N'A'B'$ /3/. Eeldusel, et välised tungid puuduvad, on silindri II vasak- ja parempoolsele põhjale mõjuvad jõud võrdsed, kuid vastassuunalised. Seega töö silindri väljatõmbamisel δW on null. Kuna kogu süsteem on adiaabatilises kestas, on ka $\delta Q = 0$. Järelikult ei muutu süsteemi siseenergia ega entroopia. Sellist protsessi korratades võime täielikult eraldada kõik komponendid. See aga näitabki, et siseenergia ja entroopia jaoks kehtivad seosed (5.14). Pidades silmas seoseid karakteristlike funktsioonide vahel ($G = U - TS + pV$; $H = U + pV$), seost (5.33) ja tõestatud valemeid siseenergia ja entroopia jaoks (5.34), näeme, et ka teiste karakteristlike funktsioonide jaoks kehtivad analoogilised valemid.

Arvutame nüüd ideaalsete gaaside segu üksiku komponendi keemilise potentsiaali. Lähtudes ülesandes 3(IV ptk.) leitud vabaenergia avaldisest, võime leida μ_i muutujates T ja V . Ühe mooli ideaalse gaasi vabaenergia

$$f = u - Ts = c_v T + u_0 - T(c_v \ln T + R \ln v + s_0) = -TR \ln v + f(T),$$

$$f(T) = (c_v - s_0)T - T c_v \ln T + u_0,$$

1-nda komponendi (n_i mooli, moolruumala $\frac{V}{n_i}$) vabaenergia

$$F_i = -TR n_i \ln \frac{V}{n_i} + f(T) n_i.$$

Seega

$$\mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, V} = -RT \ln \frac{V}{n_i} + \psi_i(T), \quad (5.35)$$

$$\psi_i(T) = f_i(T) + RT = (c_v - s_0 + R)T - T c_v \ln T + u_0$$

ehk, tuues sisse molaarse kontsentratsiooni

$$c_i = \frac{n_i}{V}, \quad (5.35')$$

$$\mu_i = RT \ln c_i + \psi_i(T). \quad (5.35'')$$

Olekuvõrrandi $p_i V = n_i RT$ abil võime anda keemilise potentsiaali ka partsiaalrõhu p_i ja temperatuuri T kaudu, või pidades silmas seost (5.33), ka kogurõhu ja temperatuuri kaudu

$$\mu_i = RT \ln p - RT \ln \frac{\sum_k n_k}{n_i} - RT \ln RT + \psi_i(T)$$

ehk, tuues sisse suhtelise moolkontsentratsiooni

$$\Gamma_i = \frac{n_i}{\sum_k n_k}, \quad (5.36)$$

$$\begin{aligned} \mu_i &= RT \ln p + RT \ln \Gamma_i + \psi_i(T), \\ \psi_i(T) &= \psi_i(T) - RT \ln RT. \end{aligned} \quad (5.36')$$

Kasutades keemilise potentsiaali avaldist (5.35''), saame anda tasakaalutingimuse (5.32) selliselt

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^m \mu_{i+m} \nu_{i+m} - \sum_{i=1}^m \mu_i \nu_i &= RT \left[\sum_{i=1}^m \nu_{i+m} \ln c_{i+m} - \sum_{i=1}^m \nu_i \ln c_i \right] + \\ &+ \sum_{i=1}^m \nu_{i+m} \psi_{i+m} - \sum_{i=1}^m \nu_i \psi_i, \end{aligned} \quad (5.37)$$

(c_i - molaarsed kontsentratsioonid tasakaaluolekus). Tasakaalutingimust (5.35) võime anda ka nii

$$\frac{c_{m+1}^{\nu_{m+1}} \cdot c_{m+2}^{\nu_{m+2}} \cdots c_{m+n}^{\nu_{m+n}}}{c_1^{\nu_1} \cdot c_2^{\nu_2} \cdots c_m^{\nu_m}} = K_v. \quad (5.38)$$

Ainult temperatuurist sõltuvat suurust K_v

$$\ln K_v = - \frac{\sum_{i=1}^m \nu_{i+m} \psi_{i+m}(T) - \sum_{i=1}^m \nu_i \psi_i(T)}{RT} \quad (5.38')$$

nimetatakse reaktsiooni tasakaalukonstandiks.

Kui reaktsioon toimub jääva temperatuuri ja rõhu juures, siis võime (5.36') abil anda tasakaalutingimuse selliselt:

$$RT \left[\sum_{i=1}^m \nu_{i+m} \ln \Gamma_{i+m} - \sum_{i=1}^m \nu_i \ln \Gamma_i + \right. \\ \left. + \sum_{i=1}^m \nu_{i+m} [\psi_{i+m}(T) + RT \ln p] - \right. \\ \left. - \sum_{i=1}^m \nu_i [\psi_i(T) + RT \ln p] \right] = 0$$

ehk analoogiliselt valemile (5.38)

$$\frac{\Gamma_{m+1}^{\nu_{m+1}} \Gamma_{m+2}^{\nu_{m+2}} \dots \Gamma_{m+n}^{\nu_{m+n}}}{\Gamma_1^{\nu_1} \Gamma_2^{\nu_2} \dots \Gamma_m^{\nu_m}} = K_p, \quad (5.39)$$

kus tasakaalukonstant K_p

$$\ln K_p(T, p) = -\frac{1}{RT} \left[\sum_{i=1}^m \nu_{i+m} \psi_{i+m}(T) - \sum_{i=1}^m \nu_i \psi_i(T) - \ln p \left[\sum_{i=1}^m \nu_{i+m} - \sum_{i=1}^m \nu_i \right] \right] \quad (5.39')$$

sõltub nüüd nii rõhust kui ka temperatuurist.

Seosed (5.38) ja (5.39) ongi keemiast tuntud massitoime seaduse kaks erikuju. Massitoime seadus võimaldab hinnata, kui kaugele kulgeb etteantud tingimustes vaadeldav keemiline reaktsioon ja määrata optimaalsed tingimused reaktsiooni soovitava tulemuse saamiseks.

Vaatleme näitena dilämmastiktetroksüüdi N_2O_4 lagunemisreaktsiooni (dissotsiatsiooni) $N_2O_4 \rightleftharpoons 2 NO_2$. Olgu algul vaadeldavas süsteemis n mooli dissotsieerumata N_2O_4 (süsteem on madalal temperatuuril). Olekus T, p olgu N_2O_4 dissotsiatsioonilaste α , seega N_2O_4 moolide arv $n_1 = n(1-\alpha)$, NO_2 moolide arv $n_2 = 2\alpha n$; kokku on

moole $n = n_1 + n_2 = n(1 + \alpha)$. Seega massitoime seaduse (5.39) põhjal:

$$K_p = \left(\frac{2\alpha}{1+\alpha} \right)^2 \left(\frac{1-\alpha}{1+\alpha} \right)^{-1} = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} \quad (5.40)$$

Kui $K_p \rightarrow 0$ (madala temperatuuri või kõrge rõhu korral), siis $\alpha \rightarrow 0$ (N_2O_4 on dissotsieerumata). Kui $K_p \rightarrow \infty$, siis $\alpha \rightarrow 1$ (kõrgete temperatuuride või madala rõhu juures dissotsieerub N_2O_4 peaaegu täielikult) (vt. ülesanne 4).

Õpetlik on vaadelda seda reaktsiooni ka jääval temperatuuril ja ruumalal. Sel juhul kasutame massitoime seadust kujul (5.38):

$$\frac{4\alpha^2}{1-\alpha} = K_v(T) \frac{V}{n} \quad (5.41)$$

Nagu näeme, sõltub nüüd dissotsiatsiooniaste α oluliselt ka algkontsentratsioonist $c_0 = \frac{n}{V}$, seejuures kontsentratsiooni vähenemisel dissotsiatsiooniaste α kasvab (W. Ostwaldi lahjendusseadus, vt. ka ülesanne 9).

Tasakaalukonstantide teoreetiline määramine põrkub ka ideaalsete gaaside segu korral mõnede raskustele, sest funktsioonid ψ_1 , ψ_2 jt. sisaldavad entroopia ja siseenergia määramatuid konstante. Nende konstantide jaoks pole aga võimalik leida termodünaamika põhiprintsiipide abil üheseid väärtusi, küll viivad siin sihile statistilise füüsika meetodid. Tasakaalukonstantide uurimine ja nende kohta poolempiiiriliste seaduspärasuste püstitamine on keemilise termodünaamika üks põhiülesandeid.

§ 5. Le Chatelier' printsiip.

Püüame nüüd hinnata, kuidas muutub keemiline tasakaal, kui muudame süsteemi rõhku või temperatuuri. Probleem taandub tasakaalukonstandi K_p esimest järku osatuletiste leidmisele (temperatuuri ja rõhu järgi). Kõigepealt teisendame muutujates p, T toodud keemilise potentsiaali avaldist (5.36'). Peame silmas, et ideaalse gaasi ühe mooli termodünaamiline potentsiaal avaldub järgmiselt:

$$\begin{aligned} g(T, p) &= u - Ts + p v = c_v T + u_0 - T(c_v \ln T + R \ln v + s_0) + p v = \\ &= (c_v - s_0 + R)T - T(c_v \ln T + R \ln RT) + u_0 + TR \ln p = \\ &= \psi(T) + TR \ln p. \end{aligned}$$

Seetõttu omandab (5.36') järgmise kuju:

$$\mu_i = g_i(T, p) + RT \ln f_i, \quad (5.42)$$

kus $g_i(T, p)$ on i -nda komponendi ühe mooli termodünaamiline potentsiaal temperatuuril T ja rõhul p . Järelikult avaldub tasakaalukonstant K_p selliselt

$$\ln K_p(T, p) = -\frac{1}{RT} \left[\sum_{i=1}^n \nu_i g_{i,m}(T, p) - \sum_{i=1}^m \nu_i g_i(T, p) \right] = -\frac{1}{RT} \Delta G_0. \quad (5.39'')$$

Siit leiame

$$\left(\frac{\partial \ln K_p(T, p)}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{RT} \left[\sum_{i=1}^n \nu_i v_{i,m} - \sum_{i=1}^m \nu_i v_i \right] = -\frac{1}{RT} \Delta V, \quad (5.43)$$

kus v_i on i -nda komponendi moolruumala temperatuuril T ja rõhul p : $\left(\frac{\partial g}{\partial p} \right)_T = v_i$. Suurus ΔV näitab süsteemi ruumala muutumist reaktsiooni võrrandis märgitud moolhulkade

lābireageerimisel. Samal viisil leiame

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \ln K_p(T, p)}{\partial T} \right)_p &= \frac{1}{RT^2} \left\{ \sum_{i=1}^n \nu_{i,m} [q_{i,m}(T, p) - T \left(\frac{\partial q_{i,m}}{\partial T} \right)_p] - \right. \\ &\quad \left. - \sum_{i=1}^n \nu_i [q_i(T, p) - T \left(\frac{\partial q_i}{\partial T} \right)_p] \right\} = \\ &= \frac{1}{RT^2} \left\{ \sum_{i=1}^n \nu_{i,m} [q_{i,m}(T, p) + T s_{i,m}] - \sum_{i=1}^n \nu_i [q_i(T, p) + T s_i] \right\} = \\ &= \frac{1}{RT^2} \left[\sum_{i=1}^n \nu_{i,m} h_{i,m}(T, p) - \sum_{i=1}^n \nu_i h_i(T, p) \right] = \frac{1}{RT^2} \Delta H, \quad (5.44) \end{aligned}$$

kus ΔH annab süsteemi entalpia muutuse reaktsiooni võrrandis märgitud moolhulkade lābireageerimisel. Et aga entalpia muutus isobaarilisel protsessil võrdub süsteemile antud soojusega Q_0 , siis

$$\left(\frac{\partial \ln K_p(T, p)}{\partial T} \right)_p = \frac{Q_0}{RT^2} \quad (\text{van't Hoffi seadus}) \quad (5.44')$$

Meie kokkuleppe kohaselt on Q_0 positiivne endotermilisel reaktsioonil, negatiivne - eksotermilisel.

Seosed (5.43) ja (5.44) on ühe üldisema printsiibi - Le Chatelier' (1888)** printsiibi konkreetseteks formuleeringuteks. Kui muudame tasakaalulise süsteemi eksisteerimise tingimusi (näiteks rõhku või temperatuuri), siis esialgu tasakaal kaob, kuid süsteemis toimuvad sisemuutused taas-

* Kuna ΔG_0 valemis (5.39*) kujutab Gibbsi potentsiaali muutust keemilisel reaktsioonil mitte uuritavas gaaside segus, vaid süsteemis, kus nii alg- kui lõpp-produktid on üksteisest eraldatud (iga komponendi rõhk on p ja temperatuur T), siis ka ΔV ja ΔH valemities (5.43) ja (5.44) tähendavad ruumala ja entalpia muutusi just selistes eraldatud komponentidega süsteemides. Kuid ruumala ja entalpia muutused on samasugused ka uuritavas gaaside segus, sest sama temperatuuri ja rõhu juures olevate ideaalse gaasi komponentide segunemisel jääb ruumala muutumatuks ja puudub ka soojuslik efekt.

** Henry-Louis Le Chatelier (1850 - 1936) - prantsuse keemik.

tavad uuesti tasakaalu. Le Chatelier' printsibi kohaselt on uude tasakaaluolekusse viivad siseprotsessid sellised, et nad vähendavad esialgse olekumuutuse tagajärgi (vt. ka ülesanne 12).

Analüüsime sellest aspektist valemit (5.43). Süsteemi isotermilisel kokkusurumisel (ruumala vähendamisel) suureneb rõhk süsteemis Δp võrra, keemiline tasakaal aga nihkub kas algproduktide või lõpp-produktide tekke suunas sõltuvalt sellest, kas tasakaalukonstant rõhu tõusmisel väheneb või suureneb (s. t. sõltuvalt sellest, kas $\frac{\partial \ln K_p}{\partial p} < 0$ või $\frac{\partial \ln K_p}{\partial p} > 0$). Tasakaalukonstandi K_p muutumise suund on seose (5.43) kohaselt vastupidine ΔV märgiga. Niisiis, kui vaadeldavas süsteemis toimub selline keemiline reaktsioon, mille lõpp-produktid fikseeritud temperatuuri ja rõhu puhul täidavad suurema ruumala kui algproduktid ($\Delta V > 0$), siis tasakaalukonstant rõhu kasvamisel väheneb ning tasakaal nihkub algproduktide tekke suunas. Sellega kaasneb juuba süsteemi rõhu vähenemine, mis osaliselt kompenseerib kokkusurumisega kaasnenud esialgse rõhu suurenemise. Samale lõpptulemusele jõuame ka siis, kui $\Delta V < 0$.

Analoogiliselt võime vaadelda ka valemit (5.44). Viime näiteks tasakaalulisse süsteemi, milles võib toimuda endotermiline reaktsioon, mingi kindla soojushulga. Sellega koos kasvab süsteemi temperatuur ning vastavalt van't Hoffi seadusele nihkub tasakaal lõpp-produktide tekke suunas. kuna reaktsioon süsteemis on endotermiline, siis selle tagajärjel neeldub osa süsteemi viidud soojusest, ning see kompenseerib osaliselt esialgse temperatuuri tõusu.

Ü l e s a n d e d .

1. Näidata, et tingimused (5.26) garanteerivad tasakaalu stabiilsuse ka süsteemides fikseeritud temperatuuri ja ruumalaga.

M ä r k u s . Lähtuda avaldisest (5.19), pidades ühtlasi silmas tasakaalu tarvilikke tingimusi (5.21), (5.22).

2. Clausiuse võrratusest (4.16) järgneb järgmine tasakaalutingimus termostaati asetatud süsteemi jaoks

$$\Delta U + p_0 \Delta V - T_0 \Delta S > 0. \quad (1)$$

Näidata, et tasakaalutingimused (5.2), (5.4,4'), (5.6.6'), (5.7,7') ja 5.10,10') on saadavad tingimused (1).

M ä r k u s . Pidada silmas, et ΔU , ΔS kujutavad siseenergia ja entroopia võimalikke muutusi, s. t.

$$\Delta U = \delta U + \delta^2 U + \dots \text{ jne.}$$

3. Näidata, et termodünaamilise süsteemi tasakaal on ruumala ja temperatuuri varieerimise suhtes stabiilne, kui

$$-\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V \delta T^2 + \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T \delta V^2 > 0, \quad (1)$$

ja veenduda, et võrratused, mida rahuldavad ruutvormi (1) kordajad, on samaväärsed stabiilsuse tingimustega (5.26).

M ä r k u s . Oleks ekslik arvata, et stabiilsuse tingimus on lihtsalt kirjutatav analoogiliselt valemitele (5.24, 24'). Küll võib aga lähtuda tingimusest (5.24) ja pidades silmas, et

$$\delta^2 U = \delta^2(F + TS) = \delta^2 F + \delta S \delta T = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V \delta T^2 + 2 \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} \delta T \delta V + \right. \\ \left. + \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_T \delta V^2 \right] + \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \delta T^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \delta T \delta V$$

ja $S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V$, saamegi tingimuse (1).

Ruutvorm (1) on positiivselt määratud, kui

$$- \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V = \frac{C_V}{T} > 0 \quad \text{ja} \quad \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_T = - \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T > 0.$$

Selleks, et veenduda viimase tingimuse ekvivalentsuses teise tingimusega (5.26), on kasulik anda see kujul (5.27) ning pidada silmas, et muutujate vahetust $T, p \rightarrow S, V$ võib läbi viia kahes etapis $T, p \rightarrow T, V \rightarrow S, V$. Teisenduste järjestikuseks teostamiseks aga jakobiaanid korrutuvad. Kontrolliks toome veel jakobiaani

$$\frac{\partial(T, p)}{\partial(T, V)} = \begin{vmatrix} 1 & \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \\ 0 & \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \end{vmatrix} = \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T.$$

Võrratuse (1) saamiseks võib kasutada ka eelmises ülesandes formuleeritud tasakaalutingimust, mis pärast asendust $U = F + TS$ omandab sellise kuju

$$\Delta F + p \Delta V - T \Delta S + T \Delta S + S \Delta T > 0.$$

Arendades ΔF Taylori ritta ja piirdudes teist järku liikmetega, saame nii võrratuse (1) kui ka tavalised tasakaalutingimused $p = p_0$ ja $T = T_0$.

4. Näidata, et termodünaamilise süsteemi tasakaal on temperatuuri, rõhu ja ainehulkade varieerimise suhtes stabiilne, kui

$$- \left[\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_p \delta T^2 + 2 \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} \delta T \delta p + \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2} \right)_T \delta p^2 \right] + \sum_i \sum_n \frac{\partial^2 G}{\partial n_i \partial n_n} \delta n_i \delta n_n > 0. \quad (1)$$

Näidata, et võrratusest (1) järelduvad peale tuntud stabiilsuse tingimuste (5.26) veel tingimused

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial n_i} > 0, \quad \frac{\partial \mu_i}{\partial n_i} \frac{\partial \mu_k}{\partial n_k} - \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_k} \right)^2 > 0. \quad (2)$$

Märkus. Kasutada eelmises ülesandes toodud meetodikat.

5. Formuleerida massitoime seaduse mõlemad erikujud (5.38) ja (5.39) järgmiste reaktsioonide jaoks:
 $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ ja $2\text{HBr} + \text{J}_2 \rightleftharpoons 2\text{HJ} + 2\text{Br}$. Samuti uurida tasakaalukonstandi $K_p(T)$ muutumist sõltuvalt rõhu ja temperatuuri muutustest (esimese reaktsiooni korral), pidades silmas, et esimene reaktsioon on eksotermiline (eraldub 22 kcal soojust ühe grammekvivalendi läbireageerimisel).

6. Millistes vahekordades tuleks segada lämmastikku ja vesinikku, et etteantud temperatuuril saada suurim (tasakaaluline) ammoniaagisaagis. Reaktsioon kulgeb võrrandi $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ kohaselt; kõiki gaase käsitleda kui ideaalseid.

Vastus. $\frac{r_{\text{H}_2}}{r_{\text{N}_2}} = 3.$

7. Analüüsida, kuidas muutub reaktsiooni $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ tasakaalukonstant ja dissotsiatsiooniate temperatuuri ja rõhu muutumisel.

Märkus. Kasutada valemeid (5.40), (5.43) ja (5.44). Reaktsioon on endotermiline (ühe grammekvivalendi läbireageerimisel neeldub 13 kcal soojust).

8. Näidata, et keemiline tasakaal gaasides on alati termodünaamiliselt püsiv. Uurida olukorda a) konstantse rõ-

hu ja temperatuuri ning b) konstantse ruumala ja temperatuuri korral.

M ä r k u s . a) tasakaalu püsivuseks on tarvis, et $(\delta^2 G)_{p,T} \geq 0$, kusjuures $\frac{\partial G}{\partial n_i} = \mu_i(p,T)$ (5.36'). Kui peame silmas, et $dn_i = v_i dn$, siis, arvutades teist järku tuletised, saame:

$$\begin{aligned} (\delta^2 G)_{p,T} &= \frac{(dn)^2 RT}{2 \sum_j n_j} \left[\sum_i \frac{v_i^{*2}}{\Gamma_i} - \left(\sum_k v_k^* \right)^2 \right] = \\ &= \frac{(dn)^2 RT}{2 \sum_j n_j} \sum_i \left(\frac{v_i}{\sqrt{\Gamma_i}} - \sqrt{\Gamma_i} \sum_k v_k \right)^2 \geq 0 \end{aligned}$$

$$[v_i^* = -v_i \quad (i = 1, 2, \dots, m); \quad v_i^* = v_i \quad (i = m+1, \dots, m+n)].$$

$(\delta^2 G)_{p,T}$ võib olla null vaid siis, kui $\Gamma_i = \frac{v_i}{\sum_k v_k}$ iga i korral. See pole aga võimalik, sest kõik Γ_i on positiivsed, kuna v_i^* -dest on tingimata osa positiivsed, osa negatiivsed. Ülesannet võib lahendada ka lähtudes ülesande 4 tulemustest;

b) uurida $(\delta^2 F)_{V,T}$ avaldist.

9. Ideaalne gaas asub adiabaatilisel isoleeritud kolviga silindris konstantse rõhu p_0 all. Arvutada entroopia variatsioonid δS ja $\delta^2 S$ ning näidata, et tasakaaluolekus on entroopia tõepoolest maksimaalne ($\delta S = 0$ ja $\delta^2 S \leq 0$).

M ä r k u s . Kasutades adiabaatilise isolatsiooni tingimust $\delta Q = C_v \delta T + p_0 \delta V = 0$ (4.11) ja ideaalse gaasi entroopia avaldist $S = C_v \ln T + R \ln V + S_0$ (ülesanne 1, § 4), leiame

$$\delta S = \frac{1}{T} (p - p_0) \delta V, \quad \delta^2 S = - \left(C_v \frac{\delta T^2}{T^2} + R \frac{\delta V^2}{V^2} \right).$$

10. Reaktsioonil $\text{H}_2\text{O} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ saabus tasakaal temperatuuril $T = 1259^\circ \text{K}$, kusjuures segu koostis on järgmine $n_{\text{CO}_2} = 0,7$ mooli, $n_{\text{CO}} = 9,46$ mooli, $n_{\text{H}_2\text{O}} = 9,46$ mooli ja $n_{\text{H}_2} = 80,38$ mooli. Määrata tasakaalukonstant K_p .

V a s t u s . $K_p = 0,628$.

11. Ostwaldi lahjendusseadus. Mingi aine (näiteks NaCl) lahustumisega (näiteks vees) kaasneb tema dissotsieerumine. Tasakaaluolekus toimuvad dissotsiatsiooni- ja molsatsiooniprotsessid (ioonide taasühinemine molekulideks) ühesuguse intensiivsusega. Kasutades massitoime seadust, leida seos dissotsiatsiooniastme α ja lahustatava aine kontsentratsiooni vahel (eeldusel, et iga molekul dissotsieerub kaheks iooniks).

M ä r k u s . Kui n_0 on lahustaja ja n lahustatava aine moolide arv, siis valem (5.38) annab

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha} \cdot \frac{n}{n_0 + n(1+\alpha)} = K$$

ehk, kuna üldiselt $n_0 \gg n$, siis $\frac{\alpha^2}{1-\alpha} \cdot \frac{n}{n_0} = K$ (Ostwaldi lahjendusseadus). Saadud tulemus näitab, et nõrgad lahused ($\frac{n}{n_0} \rightarrow 0$) on peaaegu täielikult dissotsieerunud ($\alpha \rightarrow 1$).

12. Anda Le Chatelier' printsiibi üldine tõestus vaadeldes tasakaalutingimusi isoleeritud liitsüsteemis, mis koosneb uuritavast kehast ja keskkonnast. Siduda üldine teoreem 5. paragrahvis vaadeldud konkreetsete erijuhtudega ja tuua teisi näiteid.

M ä r k u s . Olgu S liitsüsteemi entroopia, y aga keha selline olekuparameeter, mille korral tingimus $\frac{\partial S}{\partial y} = 0$ (1)

tähendab, et keha on sisemises tasakaalus, kuid mitte tingimata tasakaalus keskkonnaga. Olgu x teine keha olekuparameeter, mis on valitud nii, et kui lisaks tingimusele (1) kehtib ka tingimus

$$\frac{\partial S}{\partial x} = 0, \quad (2)$$

siis on keha niihästi sisemises tasakaalus kui ka tasakaalus keskkonnaga. Toome sisse tähistused

$$X = -\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_y, \quad Y = -\left(\frac{\partial S}{\partial y}\right)_x.$$

Stabiilse tasakaalu korral peavad olema täidetud tingimused $\delta S(x, y) = 0$ ja $\delta^2 S(x, y) = 0$, s. t. $X = 0$ ja $Y = 0$ (3) ning

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y > 0, \quad \left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x > 0$$

ja

$$\frac{\partial(X, Y)}{\partial(x, y)} > 0. \quad (4)$$

(vt. (5.24) - (5.27)).

Rikume nüüd uuritava keha ja keskkonna vahelist tasakaalu, muutes parameetrit x , kusjuures parameetrit y see muutus otseselt ei mõjuta. Selle tagajärjel muutub ka suurus X :

$$(\Delta X)_y = \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y \Delta x. \quad (5)$$

Parameetri x muutmine fikseeritud y korral rikub ära ka sisemise tasakaalu tingimuse $Y = 0$. Alles süsteemis toimuvad siseprotsessid (mille tulemusel muutub ka y) taastavad tasakaalu, seega juures parameetri X lõplik muutus on määratud seosega

$$(\Delta X)_{y=0} = \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_{y=0} \Delta x.$$

Arvestades jakobiaanide vahelist seost (vt. ka märkus üles-
ande 3 juurde)

$$\frac{\partial(X, Y)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial(X, Y)}{\partial(x, y)} \cdot \frac{\partial(x, y)}{\partial(x, y)} \quad (7)$$

ja pidades silmas võrratusi (4), näeme, et

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y > \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_{y=0} > 0, \quad (8)$$

ehk

$$(\Delta X)_y > (\Delta X)_{y=0}. \quad (8')$$

Kui näiteks x on keha entroopia, siis $X = \frac{T - T_0}{T_0}$
(tingimus $X = 0$ tähendab, et keha temperatuur on võrdne
keskkonna temperatuuriga $T = T_0$, ning parameetri x muut-
mine tähendaks soojust ülekandmist kehale. Võttes näiteks
parameetriks y reaktsiooni koordinaadi (vaadelda ka juh-
tu, kui y on keha ruumala!), peab $Y = \frac{A}{T}$ (veenduda sel-
les!) ja tingimused (8.8') annavad van't Hoffi seadusest
saadud Le Chatelier' printsibi erikuju. Analüüsida ka olu-
korda, kui parameetriks x on keha ruumala ($X = -\frac{p - p_0}{T_0}$),
parameetriks y võtta näiteks kas reaktsiooni koordinaat
või entroopia.

13. Näidata, et ühefaasilise mitmekomponendilise süs-
teemi entroopia mistahes mittetasakaalulises olekus avaldub
järgmiselt

$$S = \int \frac{dV}{T} (p + u - \sum_i \mu_i c_i) + S_0, \quad (1)$$

kus temperatuur T , rõhk p , siseenergia tihedus u ,
üksikute komponentide keemilised potentsiaalid μ_i ja
nende kontsentratsioonid c_i on ruumikoordinaatide funkt-
sioonid.

M ä r k u s . Kasutame 2. paragrahvis toodud metoodikat ja jaotame süsteemi väikesteks osasüsteemideks ruumalaga DV , mille ulatuses on rõhk, temperatuur ja keemilised potentsiaalid konstantsed. (4.21) põhjal

$$d(DS) = \frac{1}{T} d(DU) + p d(DV) - \sum_i \mu_i d(Dn_i) \quad (2)$$

ja

$$\begin{aligned} DS &= \frac{1}{T} [DU + pDV - \sum_i \mu_i Dn_i] + S_0 = \\ &= DV \left[\frac{1}{T} (u + p - \sum_i \mu_i c_i) + s_0 \right], \end{aligned} \quad (3)$$

kus $u = \frac{DU}{DV}$ ja $c_i = \frac{Dn_i}{DV}$. Summereerimine üle piirkondade DV viibki valemile (2).

14. Näidata, et staatilises gravitatsiooniväljas asuva isoleeritud tasakaalulise süsteemi ulatuses on konstantsed temperatuur T ja komponentide potentsiaalid

$$\lambda_i = \mu_i + n_i \phi, \quad (1)$$

kus ϕ on gravitatsioonivälja potentsiaal.

M ä r k u s . Kuna eelmises ülesandes vaadeldud osasüsteemide ulatuses on gravitatsiooniväli konstantne, siis jääb kogu eelmise ülesande arutluskäik kehtima ja ka gravitatsiooniväljas asuva süsteemi entroopia on arvutatav eelmises ülesandes toodud valemi (1) abil.

Tasakaaluolekus peab

$$\begin{aligned} dS &= \int \frac{dV}{T} \left\{ du + dp - \sum_i (\mu_i dc_i + c_i d\mu_i) - \right. \\ &\quad \left. - \frac{dT}{T} [p + u - \sum_i \mu_i c_i] \right\} = 0. \end{aligned} \quad (2)$$

Seejuures peavad varieerimisel jääma konstantseteks süsteemi koguenergia

$$E = \int (\mu + \sum_i c_i n_i \phi) dV \quad (3)$$

(n_i - i-nda komponendi molekulkaal) ja üksikute komponendid hulgad

$$n_i = \int c_i dV, \quad (4)$$

$$\text{s. t. } \delta E = 0 \quad (3') \quad \text{ja} \quad \delta n_i = 0. \quad (4')$$

Lisatingimusi (3') ja (4') võib arvesse võtta nagu varemgi (vt. § 2) Langrange'i määramatute kordajate meetodil. Saame

$$\int dV \left[\left(\frac{1}{T} - \alpha \right) d\mu - \sum_i \left(\frac{\mu_i}{T} + \alpha n_i \phi + \beta_i \right) d c_i \right] = 0 \quad (5)$$

Valemile (5) lõpliku kuju andmisel on arvestatud identsust

$$\sum_i n_i d\mu_i + S dT - V dp = 0, \quad (6)$$

mis käesoleval juhul omandab kuju

$$\sum_i c_i d\mu_i + S dT - dp = 0. \quad (6')$$

Valem (6) on otsene järeldus seostest (4.21) ja (4.23').

15. Näidata, et eelmises ülesandes formuleeritud tasakaalutingimused, rakendatuna ideaalse gaasi atmosfääri-le homogeenses gravitatsiooniväljas potentsiaaliga $\phi = gz$, viivad järgmistele seostele

$$p(z) = p(0) \sum_i \Gamma_i(0) e^{-\frac{m_i g z}{RT}}$$

(baromeetriline valem) ja

$$\Gamma_i(z) = \frac{\Gamma_i(0) e^{-\frac{m_i g z}{RT}}}{\sum_i \Gamma_i(0) e^{-\frac{m_i g z}{RT}}}$$

M ä r k u s . Ideaalse gaasi keemilise potentsiaali jaoks kasutada avaldist (5.36').

16. Leida 1 mooli ideaalse gaasi entroopia, siseener-

gia ja koguenergia homogeenses vertikaalses gravitatsiooniväljas, kui a) vaadeldav gaasihulk täidab vertikaalse silindri kõrgusega h , b) vaadeldav gaasihulk täidab lõpmata kõrge vertikaalse silindri.

Vastus. a)

$$\mu = c_v T + \mu_0,$$

$$\frac{E}{n} = c_v T + \mu_0 + RT \left(1 - \frac{mgh}{RT} \frac{1}{e^{\frac{mgh}{RT}} - 1} \right),$$

$$s = (c_v + R) \ln T - R \ln p(0) + s_0 + R \left(1 - \frac{mgh}{RT} \frac{1}{e^{\frac{mgh}{RT}} - 1} \right),$$

$$p_0 = \frac{RT_0(0)}{m}.$$

17. Kasutades valemeid (5.34), arvutada entroopia muutus kahe (või enama) ideaalse gaasi segunemisel eeldusel, et enne segunemist on gaaside rõhud ja temperatuurid võrdsed.

Vastus.

$$\Delta S = n_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + n_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2}.$$

n_1 ja n_2 segunenud gaaside moolhulgad ning V_1 ja V_2 ruumalad enne segunemist.

18. Vertikaalne adiabaatiliselt isoleeritud silinder ruumalaga V on jaotatud horisontaalse adiabaatilise vaheseinaga kahte ossa, mille ruumalad suhtuvad nagu 2:1. Mõlemas osas on 1 mool ühte ja sama gaasi (ideaalne gaas). Silindri suuremas osas oleva gaasi temperatuur on T_0 , väiksemas osas aga 2 korda kõrgem. Milline on silindris oleva gaasi maksimaalne töö ning kirjeldada, kuidas saaks seda tööd realiseerida? Milline oleks süsteemi töö

sel juhul, kui horisontaalsed vaheseina saab muuta liikuvaks ning eemaldada, kuid ei saa muuta soojust läbilaskvaks? Määrata süsteemi lõppolekud mõlemal erijuhul ja võrrelda neid spontaanse protsessi lõppolekuga!

V a a t u s . 1)
$$W_{\text{min}} = c_v T_0 \left[3 - 2\sqrt{2} \left(\frac{g}{g_0} \right)^{\frac{\kappa-1}{2}} \right],$$
 lõpptemperatuur
$$T_1 = \sqrt{2} \left(\frac{g}{g_0} \right)^{\frac{\kappa-1}{2}} T_0.$$

2)
$$W = c_v T_0 \left\{ 3 - \left[\frac{2}{3} \left(1 + 2^{\frac{2-\kappa}{\kappa}} \right) \right]^{\kappa-1} \left(1 + 2^{\frac{2-2\kappa}{\kappa}} \right) \right\},$$
 lõpprõhk
$$P_1 = \frac{3}{2} \frac{RT_0}{V} \left(\frac{2}{3} \right)^{\kappa} \left(1 + 2^{\frac{2-\kappa}{\kappa}} \right)^{\kappa}.$$

19. Tõestada, et tasakaalutingimus (5.25'') järeldub tingimustest (5.25) ja (5.25') või (5.27). Miks tingimused (5.25) ja (5.25'') ei garanteeri veel tasakaalu stabiilsust?

M ä r k u s . Pidada silmas, et stabiilsuse determinant D (5.26) on antav ka selliselt:

$$D = - \frac{\partial(T,p)}{\partial(S,p)} \frac{\partial(S,p)}{\partial(S,V)}.$$

20. Näidata, et fikseeritud ainehulkade korral garanteerivad isoleeritud süsteemi stabiilsuse võrratused (5.25) ja (5.26').

M ä r k u s . Et ruutvorm (5.27) oleks negatiivselt määratud (eeldusel, et $d\mu_{\kappa} = 0$), peavad kehtima võrratused

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right)_V < 0 \quad (1), \quad D = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right)_V & \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} \\ \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} & \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \right)_U \end{vmatrix} > 0. \quad (2)$$

Tingimus (1) on ekvivalentne tingimusega (5.25), sest

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_V = \left(\frac{\partial \frac{1}{T}}{\partial U}\right)_V = -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_V = -\frac{1}{T^2 C_V}.$$

Tingimust (2) on kõige lihtsam analüüsida kasutades Jakobiaanide omadusi. Nimelt

$$D = \frac{\partial\left(\frac{1}{T}, \frac{P}{T}\right)}{\partial(U, V)} = \left[\frac{\partial(U, V)}{\partial\left(\frac{1}{T}, \frac{P}{T}\right)} \right]^{-1} = \left[\frac{\partial(U, V)}{\partial(T, P)} \cdot \frac{\partial(T, P)}{\partial\left(\frac{1}{T}, \frac{P}{T}\right)} \right]^{-1},$$

$$\frac{\partial(U, V)}{\partial(T, P)} = \frac{\partial(U, V)}{\partial(T, V)} \cdot \frac{\partial(T, V)}{\partial(T, P)} \quad \text{ja} \quad \frac{\partial\left(\frac{1}{T}, \frac{P}{T}\right)}{\partial(T, P)} = -\frac{1}{T^2}.$$

VI p e a t ü k k .

TERMODÜNAAMIKA PÕHIPRINTSIIPIDE RAKENDAMINE MITME- SUGUSTELE HOMOGEENSETELE SÜSTEEMIDELE.

§ 1. Gaaside adiabaatilisele paisumisele põhinevad
madalate temperatuuride saamise meetodid.

Madalate temperatuuride saamiseks lastakse tugevasti kokkusurutud (rõhk p_1) gaasi adiabaatiliselt ja võimalikult aeglaselt paisuda madala rõhu ($p_2 < p_1$) all olevasse reservuaari. Protsessi lihtsaimaks karakteristikuks on nn. diferentsiaalne temperatuuriefekt λ

$$\lambda = - \frac{\alpha T}{\alpha p}, \quad (6.1)$$

mis iseloomustab temperatuuri muutumist rõhu langemisel ühiku võrra. See efekt on suurim, kui gaasi adiabaatilise paisumine toimub pööratavalt. Küllalt suure täpsusega realiseeritakse sellist protsessi nn. turbodetandrites. Selliste masinate konstruktiivsed põhiprintsiibid töötas välja 1935. a. nõukogude füüsik P. L. Kapitsa (sünd. 1894). Protsessi diferentsiaalset efekti λ_p on lihtne leida adiabaadi võrrandist $\alpha S = 0$ muutujates p ja T (4.26):

$$\frac{C_p}{T} \alpha T - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \alpha p = 0,$$

Seega

$$\lambda_p = - \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_s = - \frac{T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p}{C_p}. \quad (6.2)$$

Kuna $C_p > 0$ ja tavaliselt ka $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p > 0$ * sõltumatult konkreetsest olekuvõrrandist, siis on ka $\lambda_p < 0$, s. t. sõltumata algtingimustest ja gaasi olekuvõrrandist toimub temperatuuri langemine.

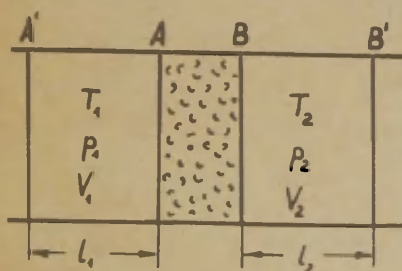
Mittepöörataval adiabaatilisel paisumisel on diferentsiaalne efekt λ väiksem kui λ_p , sest pöörataval protsessil on gaasi poolt tehtud töö ja seega ka siseenergia vähenemine suurim. Muidugi ka reaalse turbodetandri efekt on mõnevõrra väiksem teoreetilisest.** Tavaliselt moodustab

* Erandiks on näit. vesi temperatuurivahemikus $0^\circ\text{C} - 4^\circ\text{C}$.

** Meenutagem, et mittepöörataval adiabaatilisel protsessil $\alpha S = \Delta > 0$. Seega valemi (6.2) asemel saame

$$\lambda = - \frac{T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + \Delta}{C_p} \quad (6.2')$$

turbodetandris saavutatud kasulik paisumistöö umbes 85 % pööratava paisumise maksimaalsest tööst. Tüüpiliselt mittepööratav adiabaatiline paisumine esineb ka nn. Joule-Thomsoni ehk drossellefekti korral. See efekt seisneb gaasi temperatuuri muutumises tema aeglasel mittetasakaalulisel paisumisel, mis kaasneb gaasi voolamisega läbi kohaliku takistuse (kapillaar, poorne aine jne.) (vt. joon. 17).



Joon. 17.

Vaatleme seda protsessi lähemalt. Gaas voolab aeglaselt läbi poorse korki, mis on asetatud soojuslikult isoleeritud torru. Mõlemal pool korki on rõhk stabiilne (p_2 on tavaliselt välisrõhk),

ning ka temperatuur kindla väärtusega. Temperatuuri jaotus korkis on keeruline ja ei huvita meid.

Koostame nüüd energiabilansi protsessile, mille tulemusena kindel gaasihulk (näiteks 1 mool), mis esialgu täidab piirkonna AA' (ruumala V_1), poorsest korkist läbi voolamise järele paisub ruumalani V_2 (täidab piirkonna BB'). Tee vasakpoolisel osal mõjub gaasihulgale jõud $p_1 S$, tee parempoolisel osal mõjub gaas jõuga $p_2 S$. Seega gaasi poolt tehtud töö

$$W = p_2 S l_2 - p_1 S l_1 = p_2 V_2 - p_1 V_1,$$

(eeldusel, et gaasi voolamisel jäävad rõhud p_1 ja p_2 konstantseteks). Energia jäävuse seaduse tõttu $W = U_1 - U_2$, ($\delta Q = 0$), seega

$$U_1 + p_1 V_1 = U_2 + p_2 V_2$$

ehk

$$H_1 = H_2. \quad (6.3)$$

Niisiis, vaadeldav protsess toimub konstantse entalpia juures. (Meenutage ka tehnilise töö mõistet IV ptk. § 3!)

Arvutame nüüd diferentsiaalse Joule-Thomsoni efekti $\lambda_{T,p}$. Selleks lähtume entalpia täisdiferentsiaali avaldisest muutujates T ja p . Seda on kõige lihtsam leida kasutades seoseid (4.9) ja (4.26)

$$dH = C_p dT + [V - (\frac{\partial V}{\partial T})_p] dp. \quad (6.4)$$

Et Joule-Thomsoni protsessil $dH = 0$, siis

$$\lambda_{T,p} = -(\frac{\partial T}{\partial p})_H = \frac{V - T(\frac{\partial V}{\partial T})_p}{C_p}. \quad (6.5)$$

Ideaalse gaasi erijuhul $\lambda = 0$. Üldjuhul on kasulik avaldada $(\frac{\partial V}{\partial T})_p$ teiste osatuletiste abil (vt. ülesanne 1, ptk. I)

$$(\frac{\partial V}{\partial T})_p = -(\frac{\partial p}{\partial T})_V : (\frac{\partial p}{\partial V})_T$$

ja

$$\lambda_{T,p} = \frac{(\frac{\partial p}{\partial V})_T V + (\frac{\partial p}{\partial T})_V T}{C_p (\frac{\partial p}{\partial V})_T}. \quad (6.5')$$

Kui $\lambda > 0$, siis $T_2 > T_1$ (paisumisel $\Delta p < 0$) ja gaas soojeneb; kui $\lambda < 0$, siis $T_2 < T_1$ (gaas jahtub). Teist

võimalust rakendatakse gaaside veeldamisel nn. Linde masinas*.

Kõigi reaalseste gaaside korral muudab Joule-Thomsoni efekt teatud temperatuuril, mida nimetatakse inversioonitemperatuuriks T_j , oma märki. Et (6.5') nimetaja on kogu aeg negatiivne, siis määravad T_j lugeja nullkohad. Arvutades van der Waalsi võrrandist $(p + \frac{a}{v^2})(v-b) = RT$ nõutavad tuletised, saame inversioonitemperatuuri T_j määramiseks järgmise võrrandi:

$$\frac{2a}{v^2} - \frac{RT_j b}{(v-b)^2} = 0$$

ja

$$T_j = \frac{2a(v-b)^2}{v^2 R b} = \frac{2a}{R b} \quad (6.6)$$

Kui $T > T_j$, siis $\lambda > 0$ (gaas soojeneb), kui $T < T_j$, siis $\lambda < 0$ (gaas jahtub).

Märgime, et rangelt rääkides ei ole inversioonitemperatuur konstantne, vaid sõltub vaadeldava gaasi moolruumalast v . Tavaliselt antakse inversioonitemperatuur aga sõltuvana rõhust. Van der Waalsi gaasi korral on inversioonikõver taandatud parameetrites esitatav järgmise seosega (vt. ülesandeid 6, I ptk. ja 1, VI ptk.)

$$\tau_j = 3 \left[1 \pm \frac{1}{6} \sqrt{9 - \pi} \right]^2, \quad (6.6')$$

kuna ligikaudsele väärtusele (6.6) vastab $\tau_j' = \frac{27}{4}$ (vt. joon. 18). Nagu näha, on iga rõhu $\pi < \pi_0$ korral tegelikult kaks

* Saksa insener C. v. Linde (1842 - 1934) töötas välja nimetatud masina konstruktiivsed põhiprintsiibid (1870-1871), ning alates 1879. a. juhtis nende tegelikku tootmist.

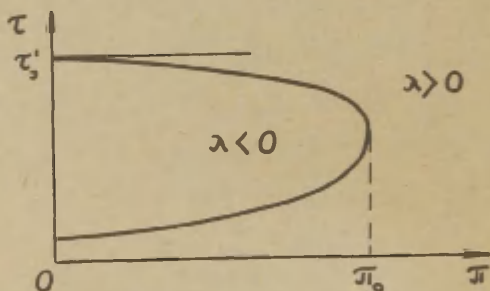
inversioonitäppi: alumine neist asub vedelas faasis ja on ka real juhtudel eksperimendiga kvalitatiivselt kontrollitav. Kvantitatiivne kooskõla eksperimendiga aga üldiselt puudub.

Tehnikas on tähtis Joule-Thomsoni efekt lõpliku rõhu languse korral, nn. integraalne efekt

$$\Delta T = T_2 - T_1 = - \int_{P_1}^{P_2} \lambda_{JT} dP = \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H dP. \quad (6.7)$$

Kuna tavaliselt on P_2 fikseeritud (atmosfäärirõhk), siis võime rõhu P_1 valida nii, et efekt (jahtumine) oleks maksimaalne. Selleks peab $\frac{\partial \Delta T(P_1)}{\partial P_1} = 0$; siit $\lambda_{JT}|_{P=P_1} = 0$, e. t. lähteolek P_1, T_1 peab asuma inversioonikõveral.

Märgime lõpuks, et Joule-Thomsoni protsessi kui adiabaatilist mittepööratavat protsessi on tehniliselt palju lihtsam realiseerida kui pööratavat adiabaatilist protsessi.



Joon. 18.

§ 2. Magneetikute termodünaamika alused ja mõned rakendused.

Rakendame termodünaamika põhipostulaate homogeensele magneetikule. Võrrandi (1.11) järgi magneetiku töö magneetumisel $\delta W = -\mathcal{H} d\mathcal{M}$ (edaspidi tähendavad \mathcal{M} ja ka \mathcal{P} vaetavalt homogeense süsteemi kogu magneetuvust ja kogupolarisatsiooni. Termodünaamika I printsiip oleks nüüd sellise kujuga:

$$\delta Q = dU + \delta W = dU + p dV - \mathcal{H} d\mathcal{M}. \quad (6.8)$$

Süsteemi täielikuks kirjeldamiseks peaksime teadma 3 funktsiooni - $U = U(T, V, \mathcal{M})$, $p = p(T, V, \mathcal{M})$ ja $\mathcal{H} = \mathcal{H}(T, V, \mathcal{M})$ - kalorilist, termilist ja magnetilist olekuvõrrandit. Kui oletada, et entroopia diferentsiaali avaldises

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU + p dV}{T} - \frac{\mathcal{H}}{T} d\mathcal{M}$$

on täisdiferentsiaalid nii esimene kui teine liige omaette, siis saame nn. ideaalse magneetiku. Sel juhul $U = U(T, V)$ ja $p = p(T, V)$. Samuti peaks $\frac{\mathcal{H}}{T}$ sõltuma ainult \mathcal{M} -st ehk, vastupidi,

$$\mathcal{M} = f\left(\frac{\mathcal{H}}{T}\right). \quad (6.9)$$

Tavalistel temperatuuridel ja mõõduka magnetvälja korral omandab seadus (6.8) paramagneetikute jaoks nn. Curie seaduse kuju

$$\mathcal{M} = C \frac{\mathcal{H}}{T} \quad (6.9')$$

Selle seaduse avastas eksperimentaalselt (1895) P. Curie (1859 - 1906), teoreetiliselt põhjendas (1905) tema õpila-

ne P. Langevin (1872 - 1946). (C - Curie^a konstant (temperatuuri dimensiooniga)). Märgime, et diamagneetikute korral üldiselt seadus (6.9) ei kehti.

Lähtudes termodünaamilise potentsiaali

$$G = U - TS + pV - \mathcal{H}\mathcal{M}$$

täisdiferentsiaalset

$$dG = -SdT + Vdp - \mathcal{M}d\mathcal{H},$$

viib segatuletise $\frac{\partial^2 G}{\partial \mathcal{H} \partial p}$ vaatlemine järgmisele seosele

$$\left(\frac{\partial V}{\partial \mathcal{H}} \right)_{p,T} = - \left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial p} \right)_{T,\mathcal{H}}, \quad (6.10)$$

kus mõlemad suurused on mõõdetavad. Vasak pool näitab ruumala muutumist magnetväljas (magnetostriktioon) ja teine annab magneetumise rõhu mõjul (piesomagnetilise efekti). Magnetostriktiooni olemasolu näitab, et on olemas teatud kõrvalekaldumised ideaalse magneetiku tingimustest ja seega ka Langevini võrrandist (6.9).

Vaatleme nüüd lähemalt temperatuurilist efekti magneetikute adiabaatilisel demagnetiseerimisel. Lähtume adiabaadi võrrandist

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\mathcal{H},p} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{\mathcal{H},T} dp + \left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{H}} \right)_{T,p} d\mathcal{H} = 0. \quad (6.11)$$

Vaadeldes segatuletist $\frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T}$ ja $\frac{\partial^2 G}{\partial \mathcal{H} \partial T}$, leiame

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{\mathcal{H},T} = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{\mathcal{H},p}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{H}} \right)_{T,p} = \left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial T} \right)_{\mathcal{H},p},$$

kuna

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p,\mathcal{H}} = \frac{1}{T} C_{p,\mathcal{H}}.$$

Erijuhul, kui protsess toimub isobaariliselt $dp = 0$, saame

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \mathcal{H}}\right)_{p,s} = \frac{-T\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{p,\mathcal{H}}}{C_{p,\mathcal{H}}} . \quad (6.11')$$

Vaatlusandmetest on teada, et $\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{\mathcal{H}} < 0$, mistõttu $\left(\frac{\partial T}{\partial \mathcal{H}}\right)_{p,s} > 0$. Seega adiabaatilisel magneetumisel ($d\mathcal{H} > 0$) tõuseb süsteemi temperatuur ($dT > 0$), demagneetumisel langeb. Seda asjaolu kasutataksegi madalate temperatuuride saamiseks. Seejuures on kõrgetel temperatuuridel erisoojus $C_{p,\mathcal{H}}$ suur ja temperatuuri muutus väike, madalatel temperatuuridel kehtib enamiku ainete jaoks Debye seadus $C_{p,\mathcal{H}} \propto T^3$ ja seega

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \mathcal{H}}\right)_{p,s} \sim \frac{1}{T^4} .$$

Adiabaatilise demagnetiseerimise meetod, mille põhjendas 1926. a. P. Debye (sünd. 1884), on üks enamlevinud ülimaldaste temperatuuride saamise meetodeid. Seejuures kasutatakse põhiliselt atomaarsete magnetmomentide süsteemi adiabaatilist demagnetiseerimist (saavutatavad temperatuurid on suurusjärgus 10^{-3}°K), alates 1956. aastast on rakendatud seda meetodit ka tuumamagnetmomentide süsteemile (saavutatav temperatuur 10^{-6}°K).

§ 3. Kiirguse termodünaamika.

Termodünaamika põhiprintsiipide ja meetodite universaalsust iseloomustab eriti ilmekalt asjaolu, et neid saab rakendada ka elektromagnetilisele kiirgusele. Põhiliseks uurimisobjektiks on seejuures nn. tasakaaluline ehk soojuslik kiirgus. Selle mõiste selgitamiseks kujutleme isoleeritud süsteemi, mille keskel on täiesti tühi õõnsus, näiteks õõnes kera. Tasakaaluolekus on õõnsusesse kiiratav kiirgusenergia võrdne seintel neelduva kiirgusenergiaga, sel juhul me räägime, et õõnsust täidab tasakaaluline kiirgus. Kuna soojusliku tasakaalu tunnuseks on temperatuuri võrdsus antud süsteemi kõigis osades, siis oleme õigustatud rääkima ka tasakaalulise kiirguse temperatuurist, lugedes seda võrdseks õõnsuse seinte temperatuuriga. Tasakaaluline kiirgus on isotroopne ja homogeenne (temperatuur õõnsuse kõigis punktides on ühesugune). Vaadeldavat õõnsust täitev tasakaaluline kiirgus kujutab universaalset termodünaamilist süsteemi, mille omadused ei sõltu seintel toimuvate neeldumis- ja kiirgumisprotsesside iseloomust (Kirchhoffi seadus).

Kui teha õõnsuse seinna väikene ava, mille kaudu võib kiirgus väljuda ja muutuda vaadeldavaks, siis sellega ei kaasne tasakaaluolekus olulisi muutusi. Väljastpoolt õõnsusesse tungiv kiirgus, peegeldudes ja neeldudes korduvalt õõnsuse seintel, n.-ö. "töödeldatakse tasakaaluliseks" (õõnsuse seinas olev ava neelab kogu pealelangeva kiirguse).

Kui aga õõnsuse seinad olekaid ideaalselt peegeldavad, siis nad ei suudaks muuta õõnsusesse langenud kiirguse iseloomu, ja sel juhul võiks õõnsuuse ekaisterida ka mittetasakaaluline kiirgus.

Kui vaatleja asuka tasakaalulise kiirgusega täidetud õõnsuse sees, siis avaneks talle vägagi igav pilt: igaa punktis ja igas suunas oleks heledus ühesugune, õõnsuse kuu kohta ei saa aga vaatleja öelda mitte midagi (tal ei ole võimalik hinnata kaugust seinani ühes või teises suunas).

Termodünaamika meetodid võimaldavad kindlaka teha jervet rida tasakaalulise kiirguse omadusi: Kirchhoffi seadmat, rõhu olemasolu, Stefan-Boltzmanni seadust, Wieni nihkeadust jms., kuid peamist probleemi - tasakaalulise kiirgusenergia spektraalse tiheduse $u(\nu, T)$ määramist - termodünaamika meetodiga ei saa lahendada.

Näitame, et õõnsust täitva tasakaalulise kiirguse energia tihedus $u(\nu, T)$ ei sõltu seinete omadustest, vaid on universaalne funktsioon sagedusest ja temperatuurist (nn. Kirchhoffi seadus (1859)). Tõestuseks vaatleme kaht õõnsust A ja B, mille seinad on erinevate omadustega. Olgu $u_A(\nu, T) > u_B(\nu, T)$ mõnesuguses spektripiirkonnas $(\nu, \nu + d\nu)$. Ühendame need õõnsused väikese toruga, mis laseb läbi vaid kiirgust antud sagedusvahemikust (valgusfilter), sel juhul domineerib kiirgusenergia voolamine suunas A \rightarrow B. Seega õõnsuse B temperatuur kasvaks, õõnsuses A aga langeks. Niisiis moodustuks tasakaalulises süsteemis iseenesest (ilma välist tööd tegemata) temperatuuride vahe. See tulemus

on aga vastuolus termodünaamika II printsiibiga. Järelikult on $u(\nu, T)$ tõepoolest universaalne funktsioon sagedusest ja temperatuurist. Nagu näidatakse optikakursustes, on funktsioon $u(\nu, T)$ seotud isotroopse lineaarselt polariseeritud kiirguse spektraalse intensiivsusega $J(\nu, T)$

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi n J(\nu, T)}{c} \quad (5.12)$$

(n - keskkonna murdumisnäitaja, c - valguse kiirus).

Õõnsuse seinte ja kiirguse vastastikust toimet võime iseloomustada järgmiste parameetrite abil: pinna kiirgamisvõime $\epsilon(\nu, T)$ - (ajaühikus pinnaühikult pinnaga risti olevasse ruuminurga ühikusse kiiratud lineaarselt polariseeritud kiirgusenergia), pinna neelamisvõime $A(\nu, T)$ - (näitab, milline osa pinnale langevast kiirgusenergiast neeldub temas) ja peegeldumiskoefitsient $R(\nu, T)$. Kõrvuti ülaltoodud spektraalsete suurustega võime vaadelda ka vastavaid integraalseid suurusi ($\epsilon(T), A(T), R(T)$). Kui keha integraalne neelamisvõime $A(T) = 1$, siis on tegemist absoluutselt musta kehaga, kui $R(T) = 1$, siis absoluutse peegli, kui $A(T) = 0$ ja $R(T) = 0$, siis absoluutselt läbipaistva kehaga, ja lõpuks, kui kehtib seos $A(T) + R(T) = 1$, siis on tegemist absoluutselt läbipaistmatu kehaga. Aja dt jooksul langeb pinnale $d\epsilon$ energia (polariseerimata kiirgus)

$$2 \int_0^{\frac{\pi}{2}} \int_0^{2\pi} J(\nu, T) d\epsilon dt \cos \vartheta d\Omega = 2\pi J(\nu, T) d\epsilon dt = dJ.$$

Sellest neeldub $A(\nu, T) = dJ$. Tasakaalu tõttu peab neeldunud kiirgusenergiat kompenseerima kiirgus seintelt

$$2 \int_0^{\frac{\pi}{2}} \int_0^{2\pi} \varepsilon(\nu, T) d\delta dt \cos \nu d\Omega = 2\pi \varepsilon(\nu, T) d\delta dt.$$

Seega

$$A(\nu, T) J(\nu, T) = \varepsilon(\nu, T)$$

ehk

$$\frac{\varepsilon(\nu, T)}{A(\nu, T)} = J(\nu, T) \quad (\text{universaalne funktsioon}). \quad (6.13)$$

Kui on tegu absoluutselt musta kehaga, siis

$$\varepsilon_0(\nu, T) = J(\nu, T). \quad (6.13)$$

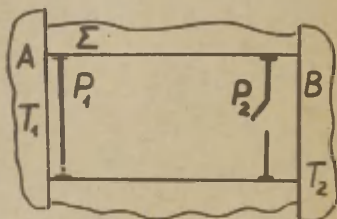
$\varepsilon_0(\nu, T)$ on absoluutselt musta keha kiirgusvõime. Valemid (6.5) ja (6.5') annavad nn. üldistatud Kirchhoifi seaduse.

Kiirgusrõhu olemasolus võime veenduda järgmise mõtetlase katse abil. Vaatleme kahte keha: A temperatuuriga T_1 ja B temperatuuriga T_2 , kusjuures olgu $T_1 > T_2$. Kehad olgu omavahel ühendatud adiabaatiliselt isoleeritud silindriga Σ , mille külgseinad on absoluutselt peegeldavad. Silindris liigub klapiga varustatud kolb P , mille mõlemad küljed on samuti absoluutsed peeglid. Keha A ette võime vajaduse korral lükata absoluutselt peegeldava ekraani P_1 . Olgu algolekus ekraan P_1 keha A ees ja kolb P on avatud klapiga ning asub keha B juures (vt. joon. 19). Ootame, kuni keha B ja tema silindrisse Σ kiiratud (soojus)kiirgus tasakaalustuvad. Siis eemaldame ekraani P_1 ja viime kolvi suletud klapiga vastu keha A . Sel juhul peab kogu silindris olev kiirgusenergia neelduma kehas A . Silinder aga täitub uuesti keha B kiirgusega.

Nüüd paneme tagasi ekraani P_1 , avame klapi ja viime kolvi tagaai algasendisse. Kui sellist protseduuri küllalt korrata, võime kuitahes suure energiahulga (soojus) kanda üle kehalt B kehale A

(s. o. külmemalt soojemale).

Termodünaamika II printsiibi järgi on selline protsess ilma tööd tegemata võimatu. See- ga tuleb järeldada, et kolvi liikumisel paremalt vasakule tehakse tööd kiirgusrõhu vas- tu.



Joon. 19.

Elektrodünaamika kursusest on teada, et isotroopse kiirguse rõhk avaldub kiirgusenergia tiheduse μ

$$\mu(T) = \int_0^\nu \mu(\nu, T) d\nu \quad (6.14)$$

kaudu järgmiselt:

$$p = \frac{\mu}{3}. \quad (6.15)$$

Soojusliku tasakaalu korral on kiirgusrõhk antud temperatuuril sama nii absoluutselt musta keha kui ka absoluutse peegli korral, sest peegeldunud kiirguse tagasilöökk mõjub samuti kui väljakiiratud kiirguse tagasilöökk.

Leiame nüüd tasakaalulise kiirguse integraalse energiatiheduse $\mu(T)$, mis on seoste (6.12) ja (6.13') põhjal lihtsalt seotud absoluutselt musta keha integraalse kiirgusvõimega. Ruumalas V oleva kiirguse siseenergia $U = \mu(T)V$

* Ka seos (6.15) kuulub olekuvõrrandi tüüpi suuruste hulka, mida pole võimalik termodünaamika meetoditega leida.

ja töö $\delta W = p\delta V$ avaldasi arvestades ja silmas pidades seost (6.15), võime kirjutada

$$\alpha S = \frac{dU + \delta W}{T} = \frac{V \frac{du}{dT} dT}{T} + \frac{4}{3} \frac{u}{T} dV. \quad (6.16)$$

Et dS on täisdiferentsiaal, siis:

$$\frac{1}{T} \frac{du}{dT} = \frac{4}{3} \frac{d}{dT} \left(\frac{u}{T} \right)$$

(me vaatleme segatuletist $\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V}$). Siit:

$$u(T) = \alpha T^4. \quad (6.17)$$

Pidades silmas absoluutselt musta keha integraalse kiirgamisvõime avaldist (polariseerimata valguse korral)

$$\epsilon_0(T) = 2 \int_0^\infty \epsilon_0(\nu, T) d\nu,$$

saame seostest (6.12), (6.13) ja (6.13'), eeldusel et $n=1$.

$$\epsilon_0(T) = \frac{c\alpha}{4\pi} T^4 = \sigma T^4 \quad (6.18)$$

Saadud seos kannab Stefan-Boltzmanni seaduse nime**. Võrdetegur σ (või vastavalt α) on määratav vaatlusandmetest ning kvantstatistikas teoreetiliselt tuletatav Plancki valemist ($\sigma = 5,71 \cdot 10^{-5} \frac{\text{erg}}{\text{s} \cdot \text{cm}^2 \text{deg}^4}$, $\alpha = 7,64 \cdot 10^{-15} \frac{\text{erg}}{\text{deg}^4 \text{cm}^3}$).

Ü l e s a n d e i d .

1. Tuletada van der Waalsi gaasi inversioonikõver taandatud parameetrites (6.6') (vt. ülesanded 5, 6, ptk. I).

** Seaduse (6.18) formuleeris eksperimentaalsete tulemuste põhjal 1879. a. austria füüsik J. Stefan (1835-1893) ning teoreetiliselt põhjendas 1884. a. tema õpilane L. Boltzmann (1844 - 1906).

2. Arvutada $C_{p,\kappa} - C_{p,\mu}$, eeldades, et kehtib Curie seadus (6.9).

M ä r k u s . Jälgides § 5 IV ptk. toodud meetodikat, leiame

$$C_{p,\kappa} - C_{p,\mu} = -T \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{p,\kappa} \left(\frac{\partial \kappa}{\partial T} \right)_{p,\mu}$$

3. Tuletada seos elektrostriksiooni $\left(\frac{\partial V}{\partial \epsilon} \right)_{p,T}$ ja piezoelektrilise efekti $\left(\frac{\partial P}{\partial p} \right)_{T,\epsilon}$ vahel.

M ä r k u s . Arvutuskäik on analoogiline valemi (6.10) korral läbitehtule. Tuleb vaid silmas pidada, et töö dielektriku polariseerimisel $\delta W = -\mathcal{E} dP$ (vt. 1.11').

4. Joule-Thomsoni protsess on mittepööratav. Kas on parameetri λ (vt. (6.5)) leidmisel arvestatud protsessi mittepööratavust?

M ä r k u s . Protsessi isoentalpiaalisus on järeldus ainult termodünaamika I printsiibist, mis kehtib nii pööratavatel kui ka mittepööratavatel protsessidel. Kuigi valem (6.4) on saadud termodünaamika I ja II printsiipi ühendava pöhvivõrrandi abil (seega pööratava protsessi jaoks), kehtib tulemus ka mittepöörataval protsessil, sest entalpia kui olekufunktsiooni muutus on määratud vaid alg- ja lõppolekuga.

5. Arvutada isotroopse kiirguse a) entroopia tihedus $\frac{S}{V}$ ja b) soojushulk Q , mis võetakse soojusallikalt tasakaalulise kiirguse paisumisel ruumalast V kuni V' (temperatuuril T).

M ä r k u s . Kasutada seoseid (6.16), (6.17) ja (6.18). Soojushulga saab leida entroopia abil, pidades silmas, et $T = \text{const}$.

V a s t u s .

$$\alpha = \frac{S}{V} = \frac{4}{3} \alpha T^3, \quad Q = \frac{4}{3} \alpha T^4 (V' - V).$$

6. Leida seosed tasakaalulise kiirguse termodünaamiliste parameetrite jaoks pöörataval adiabaatilisel protsessil.

V a s t u s . $T^3 V = \text{const}, \quad p V^{\frac{4}{3}} = \text{const}, \quad U V^{\frac{1}{3}} = \text{const}.$

7. Arvutada tasakaalulise kiirguse entroopia ja temperatuuri muutus mittepöörataval adiabaatilisel paisumisel absoluutselt peegeldavate seintega õõnsusest ruumalaga V samasuguste seintega õõnsusesse ruumalaga V' .

M ä r k u s . Kiirgusenergia on protsessil konstantne.

V a s t u s . $\frac{T'}{T} = \sqrt[4]{\frac{V}{V'}}.$

8. Arvutada tasakaalulise kiirguse erisoojus C_v ja vabaenergia F (ruumala V kohta).

V a s t u s .

$$C_v = 4\alpha T^3 V, \quad F = U - TS = -\frac{1}{3} \alpha T^4 V.$$

9. Arvutada ühe cm^3 üheaatomilise gaasi täiendav erisoojus $(C_v)_k$, mis on seotud selles ruumalas oleva tasakaalulise kiirgusega. Võrrelda tulemust antud gaasi oma erisoojusega normaaltihedusel.

V a s t u s .

$$(C_v)_k = 4\alpha T^3 = 7,3 \cdot 10^{-22} T^3 \frac{\text{cal}}{\text{cm}^3 \text{deg}}$$

$$\frac{(C_v)_k}{(C_v)_{\text{gaas}}} = 5,6 \cdot 10^{-18} T^3.$$

10. Tuletada üldistatud Kirchhoffi seadus mõnesugust keskkonda täitva tasakaalulise kiirguse jaoks. Keskkonda iseloomustavad ruumiühiku kiirgusvõime η ja neeldumiskoeffitsient α .

M ä r k u s . Ruumielemendist dV ajaühikus ruuminurka $d\Omega$ kiiratav energia avaldub järgmiselt: $\eta dV d\Omega$. Neeldumiskoeffitsient α määratakse aga seosest $\frac{dJ}{ds} = -\alpha J$ (ta näitab, kui palju väheneb intensiivsus neeldumise tõttu ühikupikkusel teesosal).

11. Paigalseisva, absoluutselt musta keha pinnaelemendile dS langeb risti pinnaelemendiga kiirgusvoog tihedusega u . Seega aja dt jooksul neeldub pinnaelemendil dS energia $dQ = dS c u dt$ (muutub soojuseks). Kiirgusrõhu toimel nihkuks aga neelav keha edasi valguskiibu suunas kiirgusega v , mistõttu aja dt jooksul neeldub tegelikult pinnaelemendil dS vaid energia $dQ' = dS u (c-v) dt$. Kiirgusallikas kiirgab mõlemal juhul ajavahemiku dt jooksul välja võrdse energia, ainult paigalseisva absoluutselt musta keha korral muutub see energia täielikult soojuseks, teisel juhul aga osa

$$dQ - dQ' = dS v dt = dS u dx$$

muutub kiirgusrõhu tööks. Teiselt poolt aga avalduks rõhu p töö $dW = p dS dx$. Järelikult $u = p$. Kus on vead toodud arutluses?

M ä r k u s . Avaldis $u dS dx$ kujutab lihtsalt ruumala $dS dx$ täitvat kiirgusenergiat ja tal ei ole midagi ühist kiirgusrõhu tööga.

12. Näidata, et tasakaaluline kiirgus jääb adiabaatilisel kvaasistaatilisel paisumisel tasakaaluliseks, kuigi kiirguse temperatuur seejuures muutub.

M ä r k u s . Oletame vastupidist: tasakaaluline kiirgus (tihedus $\mu_1(T_1)$, temperatuur T_1) muutub adiabaatiliselt paisumisel mittetasakaaluliseks (tihedus μ_2). Viime nüüd kiirguse tihedusega μ_2 kontakti kehaga, mille temperatuur T_2 on selline, et integraalse kiirgusenergia seisukohalt valitseks keha ja kiirguse vahel tasakaal. Sellise keha mõjul muutub kiirgus μ_2 aja jooksul ka oma spektraalse koosseisu poolest tasakaaluliseks kiirguseks temperatuuriga T_2 ja tihedusega $\mu_2(T_2)$. Seega läheb kiirgus, ilma et ta koguenenergia muutuks, mittetasakaalulisest olekust μ_2 üle tasakaalulisse $\mu_2(T_2)$. Järelikult kiirguse, mille tihedus on $\mu_2(T_2)$, entroopia on suurem kui esialgse tasakaalulise kiirguse (tihedus $\mu_1(T_1)$) entroopia.

Vaadeldes seejärel vastupidist protsessi: kiirguse $\mu_2(T_2)$ adiabaatilist kvaasistaatilist kokkusurumist kiirguseks tihedusega μ_1 ja selle muutumist tasakaaluliseks $\mu_1(T_1)$, jõuame tulemusele, mis on vastuolus termodünaamika II printsiibiga.

13. Näidata, et tasakaalulise kiirguse adiabaatilisel kvaasistaatilisel paisumisel kehtivad kiirguse sageduse ja spektraalse energiatiheduse jaoks seosed $\frac{\nu}{T} = \text{const}$ ja $\frac{\mu_\nu}{T^3} = \text{const}$.

M ä r k u s . Oletame, et vaadeldav kiirgus täidab adiabaatiliselt isoleeritud ja liikuva kolviga varustatud

silindri. Nii silindri kui ka kolvi siseküljed peavad olema absoluutsed peeglid (muidu ei saaks kiirgus adiabaatiliseelt paisuda). Muutused adiabaatilisel paisumisel kiirguse koosseisus on seotud Doppleri efektiga: peegeldumisel liikuvalt peeglist (kolvilt) muutub valguse sagedus. Kui peegli kiirus $v \ll c$, siis

$$v' = v(1 - 2 \frac{v}{c} \cos \alpha), \quad (1)$$

(v - langeva, v' - peegeldunud valguse sagedus, α - nurk valguse langemissuuna ja peegli liikumissuuna vahel (peegel liigub oma normaali sihis). Kuna $E = h\nu$, siis muutub peegeldumisel valemi (1) kohaselt ka monokromaatilise kiirguse energia (sageduste vahemik $(\nu, \nu + d\nu)$): $dU = u_\nu d\nu$.

Seega

$$\frac{\nu'}{\nu} = \frac{d\nu'}{d\nu} = \frac{U'}{U}. \quad (2)$$

Monokromaatilise kiirguse energia muutust võib leida ka, kui arvutame valgusrõhu töö. Kui $v \ll c$, siis valgusrõhk liikuvale kolvile $p' \approx p$ (p - rõhk paigalseisvale kolvile). Monokromaatilise kiirguse töö võrdub energia muutusega

$$p dV = \frac{u}{3} dV = -dU = \frac{U}{3V} dV. \quad (3)$$

Integreerides seost (3) saab

$$\frac{U'}{U} = \left(\frac{V}{V'}\right)^{4/3}. \quad (4)$$

Nõutavad seosed $\frac{\nu}{T} = \frac{\nu'}{T'}$ ja $\frac{u_{\nu'}}{T'^3} = \frac{u_{\nu}}{T^3}$ saadakse valemite (2) ja (4) ning adiabaadi võrrandi $T^3 V = \text{const}$ (vt. ülesanne 10) kombineerimisel.

14. Tuletada nn. Wieneri nihkeseadus: lainepikkus λ_{max} ,

mille juures tasakaalulise kiirguse spektraalne tihedus on maksimaalne, on pöördvõrdeline kiirguse temperatuuriga T

$$\lambda_{\max} T = b,$$

kus b on Wiener konstant ($b = 0,28979 \text{ cm} \cdot \text{deg}$).

M ä r k u s . Kasutades ülesannete 12 ja 13 tulemasi, võime kirjutada

$\frac{u_\nu}{T^3} = \varphi\left(\frac{\nu}{T}\right)$ ehk $u_\nu = \nu^3 \varphi\left(\frac{\nu}{T}\right)$, (1)
kus $\varphi = \frac{T^3}{\nu^3} \varphi$. On kerge näha, et u_ν saavutab maksimaalse väärtuse suuruse $\frac{\nu}{T}$ teatud kindla väärtuse korral:
 $\frac{\nu_{\max}}{T} = \text{const}.$

15. Kasutades eelmises ülesandes formuleeritud Wiener valemit (1) leida tasakaalulise kiirguse spektraalne jaotus temperatuuril T_1 (kui on teada spektraalne kiirgustihedus temperatuuril T ja tuletada Stefan-Boltzmanni seadus.

16. Keskkondade lahutuspinnaal laguneb valguskiir kaheks: peegeldunud ja murdunud kiireks. Näidata, et peegeldunud ja murdunud kiirte entroopiate summa on suurem langeva kiire entroopiast.

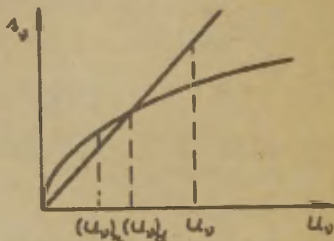
M ä r k u s . Rakendades valemit (4.6) entroopia ja energia spektraalsetele tihedustele, võime kirjutada $\frac{ds_\nu}{du_\nu} = \frac{1}{T}$. Kuna T ei muuda märki, siis $\frac{ds_\nu}{du_\nu}$ on positiivne ja u_ν kasvades kahaneb ($\frac{u_\nu}{T^3} = \text{const}$ (vt. ülesanne 14)). Siit saame, et funktsioon $s_\nu(u_\nu)$ on monotoonselt kasvav. Tema skemaatiline graafik on toodud joonisel 20.

Valguskiire kahenemisel $u_\nu = (u_\nu)_n + (u_\nu)_k$. Kui funktsioon $s_\nu(u_\nu)$ oleks lineaarne, siis $s_\nu = (s_\nu)_n + (s_\nu)_k$. Et

aga funktsiooni $s_v(u_v)$ puutuja tõus järjest väheneb, siis peab $s_v < (s_v)_n + (s_v)_d$ (e.o.t.t.).

Saadud tulemusest on ekslikult järeldatud, et vaadeldav protsess on mittepööratav. See järeldus on seotud väära arvamusega, nagu võrduks

peegeldunud ja murdunud kiirte koguentroopia entroopiate summaga $(s_v)_n + (s_v)_d$. Probleem lahendatakse statistilises termodünaamikas, kus näidatakse, et sõltuvate alasüsteemide (peegeldu-



Joon. 20.

nud kiir ja murdunud kiir on koherentsed) koguentroopia ei ole võrdne üksikute alasüsteemide entroopiate summaga.

17. Arvutada tasakaalulise kiirguse termodünaamiline potentsiaal G . Miks ei saa antud juhul termodünaamiline potentsiaal olla karakteristiklikuks funktsiooniks?

18. Arvutada tasakaalulise kiirguse keemiline potentsiaal.

M ä r k u s . Keemiline potentsiaal on defineeritud valemiga (4.20).

19. Arvutada tasakaalulise kiirguse jaoks erisoojus c_p (1 cm^3 kohta), samuti suurused $c_p - c_v$ ja $\frac{c_p}{c_v}$.

M ä r k u s . Kasutada ülesande 9 tulemust.

20. Plasmaks nimetatakse kõrgioniseeritud gaasi, milles rõhuv enamuse osakesi on elektriliselt laetud. Vaatleme plasmata, mis koosneb kaht liiki vastasmärgiliselt laetud

osakestest (laengud e ja $-e$). Kõrge ionisatsiooniastme saavutamiseks peab osakeste keskmine soojusliikumise energia κT olema suurem ionisatsioonipotentsiaalist J

$$\kappa T \gg J$$

ning rekombineerumise vähendamiseks aine tihedus küllalt väike, nii et keskmine osakestevahelise kulonilise interaktsiooni energia $\frac{e^2}{\bar{r}}$ (\bar{r} - osakestevaheline keskmine kaugus) oleks samuti väike võrreldes energiaga κT

$$\frac{e^2}{\bar{r}} < \kappa T. \quad (2)$$

Hinnata, millistel temperatuuridel ja tihedustel need kriteeriumid on vesiniku plasmas täidetud. Vesiniku ionisatsioonipotentsiaal $J = 13,54 \text{ eV} = 13,54 \cdot 1,6 \cdot 10^{-12} \text{ ergi}$. Kas plasma üldises energiabilansis võib neil tingimustel jätta kiirgust arvestamata (vt. ülesanne 9)?

Vastus. $T \geq \frac{J}{\kappa} = 160\,000^\circ \text{ K}$;
 $n = \frac{N_0}{V} < \frac{(\kappa T)^3}{e^4} \approx 10^{27} \frac{1}{\text{cm}^3}$. Tihedusel $n \approx 10^{15} \frac{1}{\text{cm}^3}$ saab kiirgusenergia tihedus võrdseks ideaalse gaasi siseenergia tihedusega temperatuuril $T \approx 4 \cdot 10^4^\circ \text{ K}$. Kiirgusenergia osatähtsuse kasv plasma energiabilansis raskendab plasma adiabaatilist isoleerimist.

21. Arvutada plasma vabaenergia, olekuvõrrand, entroopia ja erisoojus C_v ! Eeldatakse, et plasma siseenergia on esitatav osakeste kaootilise soojusliikumise energiaga U_{id} ja elektrostaatilise keskmise interaktsioonienergia $U_e = -\frac{e^2}{\alpha} N$ summana (N - ühte liiki osakeste arv ruumalas V ; $\alpha = \sqrt{\frac{\kappa T V}{8\pi N e^2}}$).

Märkus. Vabaenergia leidmiseks integreerida

Gibbs-Helmholtzi võrrandit (4.18) ja arvestada, et osakes-
te tiheduse $\frac{N}{V}$ vähenemisel (N fikseeritud) ligineb plas-
ma vabaenergia ideaalse gaasi vabaenergiale.

V a s t u s .

$$F = F_{id} - \frac{2}{3} Ne^2 \sqrt{\frac{8\pi Ne^2}{\kappa TV}}, \quad P = \frac{RT}{V} - \frac{1}{3} Ne^2 \sqrt{\frac{8\pi Ne^2}{\kappa TV^2}},$$

$$c_v = (c_v)_{id} + \frac{1}{2} Ne^2 \sqrt{\frac{8\pi Ne^2}{\kappa T^3 V}}.$$

VII p e a t ü k k .

HETEROGEENSE SÜSTEEMI TASAKAAL JA FAASISIIRDED.

§ 1. Tasakaalutingimused heterogeenses süsteemis.

Gibbsi faaside reegel.

Meetod, mida me kasutasime isoleeritud süsteemi tasa-
kaalutingimuste leidmiseks (vt. V ptk. § 2 (5") - (5.18))
on rakendatav ka heterogeensele süsteemile. Võttes osasüs-
teemideks heterogeense süsteemi üksikud faasid, võime vale-
mite (5.16) - (5.18) põhjal väita, et isoleeritud hetero-
geenne süsteem on tasakaalus, kui kõigis faasides on rõhud,
temperatuurid ja mistahes komponendi keemilised potentsiaal-
id võrdsed. Juhul kui tasakaalulist heterogeenset süsteemi
hoitakse fikseeritud temperatuuri ja rõhu juures, on loomu-
likult faaside temperatuurid võrdsed termostaadi tempera-

tuuriga ja faaside rõhk välisrõhuga. Sel juhul on otstarbekas vaadelda ka keemilisi potentsiaale muutujates p , T (vt. ülesanne 1).

Selgitame, kui palju on m -komponendilisel ja r -faasilisel tasakaalulisel süsteemil sõltumatuid parameetreid. Olekuparameetriteks on rõhk, temperatuur ja kõigi komponentide kontsentratsioonid kõigis faasides. Kuna kontsentratsioonide summa on 1, siis kontsentratsioonidest on antud faasis sõltumatuid $m-1$. Tasakaaluolekus kehtib veel $m(r-1)$ seost keemiliste potentsiaalide vahel (vt. (5.18)).

$$\mu_i^1 = \mu_i^2 = \dots = \mu_i^r. \quad (7.1)$$

Seega sõltumatuid parameetreid jääb vaid

$$N_f = r(m-1) + 2 - m(r-1) = m + 2 - r. \quad (7.2)$$

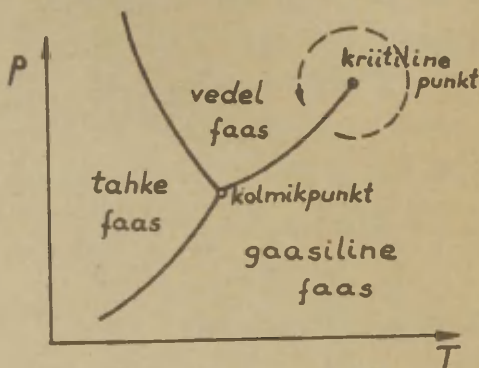
Kuna tasakaalulise heterogeense süsteemi vabadusastmete arv N_f ei saa olla negatiivne, siis m -komponendiline tasakaaluline süsteem võib olla maksimaalselt $m+2$ -faasiline

$$r_{\max} = m + 2 \quad (7.3)$$

(Gibbsi faaside reegel).

Vastavalt Gibbsi faaside reeglile võib ühekomponendilisel süsteemil olla tasakaaluolekus maksimaalselt kolm faasi. Seejuures kahe faasi tasakaalu korral on süsteem ühe vabadusastmega (vt. (7.2)). Nii võime tasakaalutingimusest (7.1), vaadeldes sõltumatute muutujatena rõhku ja temperatuuri $\mu_i(T, p) = \mu_i(T, p)$, määrata näiteks rõhu temperatuuri funktsioonina $p = p(T)$. T, p -diagrammil nimetame vastavat kõverat faaside tasakaalu kõveraks. Kolme faasi tasa-

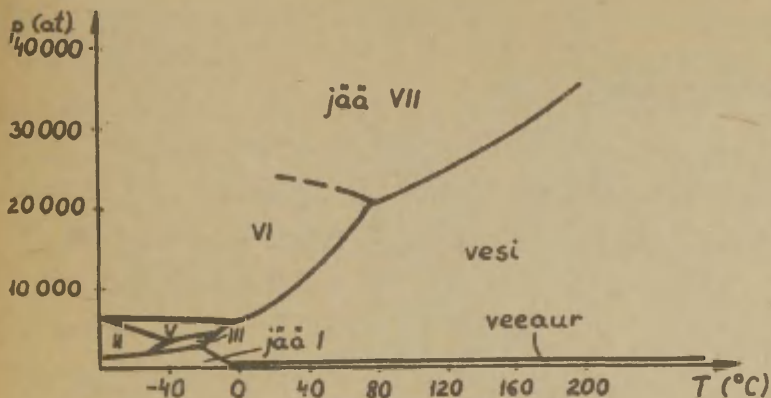
kaalu korral $\mu_1(T,p)=\mu_2(T,p)$ ja $\mu_1(T,p)=\mu_3(T,p)$. Seega on tasakaaluolekus T ja p üheselt määratud (vabadusastmete arv on null). Selles nn. kolmikpunktis ühinevad paariti võetud faaside tasakaalukõverad (vt. joonis 21).



Joon. 21.

Erinevaid faase võib olla ühekomponendilisel süsteemil muidugi rohkem kui 3. Näiteks on puhtal veel teada 8 stabiilset faasi: gaasiline, vedel ja jää 6 erinevat kristallmodifikatsiooni (jää I, II, III, V, VI, VII; jää IV on metastabiilne, ning võib eksisteerida vaid puhta faasina). Seejuures on eksperimentaalselt kindlaks tehtud terve rida erinevaid kolmikpunkte (vt. ka joonis 22).

| Tasakaalulised faasid | | | T_k | p_k |
|-----------------------|----------|---------|-----------|---------------|
| jää I, | vesi, | veeaur | 0,0078° C | 4,575 mm (Hg) |
| jää I, | vesi, | jää III | -22° C | 2115 at |
| jää I, | jää II, | jää III | -37,7° C | 2170 at |
| jää II, | jää III, | jää V | -24,3° C | 3510 at |
| jää III, | vesi, | jää V | -17° C | 3530 at |
| jää V, | vesi, | jää VI | 0,16° C | 6380 at |
| jää VI, | vesi, | jää VII | ≈ 70° C | ≈ 21 000 at |



Joon. 22.

Suure praktilise tähtsusega on kahekomponendilised ehk nn. binaarsed süsteemid. Tasakaaluolekuz võib binaarsetel süsteemidel olla maksimaalselt 4 faasi. Sel juhul on tegu süsteemi oleku nelikpunktiga. Selles punktis on üheselt määratud kõik süsteemi parameetrid: T , p ja faaside koostised. Kolme faasi korral võib üks parameeter (tavaliselt rõhk) olla vabalt valitav. Kahefaasilistes binaarsetes süsteemides on meelevaldsed juba 2 parameetrit: kui on näiteks vabalt valitud temperatuur ja ühe faasi koosseis, siis on tasakaal võimalik vaid kindla rõhu juures.

Võrreldes Gibbsi potentsiaali täisdiferentsiaali avaldist (4.21)

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i$$

seosest (4.22") järelduva avaldisega

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i n_i d\mu_i \quad (7.4)$$

saame nn. Gibbsi võrrandi

$$SdT - Vdp + \sum_i n_i d\mu_i = 0. \quad (7.5)$$

See võrrand kehtib nii tasakaalulise süsteemi kui terviku, kui ka iga selle faasi (mis vähemalt omaette võetuna peab olema tasakaalus) jaoks.

Binaarse süsteemi korral

$$S'dT' - V'dp' + n'_1 d\mu'_1 + n'_2 d\mu'_2 = 0,$$

$$S''dT'' - V''dp'' + n''_1 d\mu''_1 + n''_2 d\mu''_2 = 0.$$

Kuna tasakaaluolekus $T' = T''$, $p' = p''$ ja $\mu'_i = \mu''_i = \mu_i$, siis saame pärast $d\mu_i$ elimineerimist

$$(S'n'_2 - S'n''_2)dT - (V'n'_2 - V'n''_2)dp + (n'_1 n'_2 - n''_1 n''_2)d\mu_1 = 0. \quad (7.6)$$

Leitud seost (7.6) nimetatakse binaarsete süsteemide põhi-võrrandiks (vt. ülesanne 12).

§ 2. Pindpinevuse mõju kahefaasilise süsteemi tasakaalutingimustele.

Uurides eelmises paragrahvis heterogeense süsteemi faaside tasakaalu, jätsime tähele panemata faaside lahutuspinna omadused ja nende mõju tasakaalule. Eriti lugesime süsteemi siseenergia U , vabaenergia F jne. võrdseks vastavate suuruste summaga kõigis faasides ning seejuures oletasime, et faas on homogeenne kuni lahutuspinnani (U^i, F^i, \dots olid võrdelised faasi massiga). Tegelikult erinevad molekuli suurusjärgu (10^{-7} cm) paksu-

sega pindkihi omadused süsteemi füüsikalistest omadustest kummagi faasi sees, sest pindkihis mõjustavad üksteist tugevasti eri faasidesse kuuluvad molekulid. Et kehade pindalad on üldiselt võrdelised joonmõõtmete ruuduga, ruumalad - kuubiga, siis küllalt suurte süsteemide korral võib pindkihi efekte, kui mahulistest kaugelt väiksemaid, mitte arvestada ja lugeda karakteristikke funktsioone aditiivseteks. Seevastu väikesemõõduliste süsteemide korral ei saa jätta pindkihi efekte arvestamata.

Lahutuspinna termodünaamika rajajaks on Gibbs, kes vaatles pindkihti erilise pindkihi faasina. Selline vaatekoht võimaldab ka pindkihile rakendada üldisi heterogeense süsteemi tasakaalutingimusi. Pindkihi faas erineb tavalistest ruumilistest faasidest selle poolest, et tema paksus on väike, võrreldes ulatusega kahes ülejäänud dimensioonis.

Kui faasi ulatus kahes dimensioonis on kaugelt suurem molekuli mõjuraadiusest, siis esimeses lähenduses võib lahutuspinna vaadelda lõpmata õhukese kilena, selle pindala σ on aga süsteemi uus olekuparameeter. Lahutuspinna suurendamiseks konstantsel rõhul ja temperatuuril on tarvis kulutada tööd

$$\delta W = -\alpha \delta \sigma \quad (1.8)$$

(α - pindpinevuskoeffitsient). Kuna isotermilisel protsessil tehakse tööd vabaenergia muutmise arvel, siis

$$\delta W = -\delta F_g = -\alpha \delta \sigma \quad \text{ja} \quad F_g = \alpha \sigma. \quad (7.7)$$

Pindkihi siseenergia

$$U = F_g + TS_g = F_g - T \left(\frac{\partial F_g}{\partial T} \right)_g = \epsilon \left[\alpha - T \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_g \right]. \quad (7.8)$$

Vaatleme nüüd ühekomponendilise süsteemi kahe pindkihiga eraldatud faasi tasakaalutingimusi. Pindpinevust arvestamata olid kahefaasilise süsteemi tasakaalutingimused sellised: $T' = T'' = T$ (termiline tasakaal), $p' = p'' = p$ (mehaaniline tasakaal) ja $\mu' = \mu'' = \mu$ (keemiline tasakaal). Et pindkiht ei eralda üksikuid faase adiabaatiliselt, siis termilise tasakaalu nõue jääb loomulikult siingi kehtima, s. t.

$$T' = T''. \quad (7.9)$$

Teisi tasakaalutingimusi on kõige lihtsam saada uurides süsteemi konstantsel ruumalal ja temperatuuril. Et kummaski faasis

$$dF^{(i)} = -p^{(i)} dV^{(i)} - S^{(i)} dT^{(i)} + \mu^{(i)} dn^{(i)},$$

siis tasakaalutingimus (5.8) $(dF)_{T,V} = 0$ omandab kogu süsteemi (koos pindkihiga) jaoks järgmise kuju:

$$-p' dV' - p'' dV'' + \alpha d\sigma + \mu' dn' + \mu'' dn'' = 0. \quad (7.10)$$

Et aga $V' + V'' = V = \text{const}$ ja $n' + n'' = n = \text{const}$, siis

$$(-p' + p'') dV' + \alpha d\sigma + (\mu' - \mu'') dn' = 0. \quad (7.10')$$

Võrrandis (7.10') on muutused dn' ja dV' sõltumatud, pindpinna muutus $d\sigma$ on aga seotud ruumala V' muutusega dV' . Niisiis saame võrrandist (7.10') ühelt poolt keemilise tasakaalu nõude

$$\mu' = \mu'' \quad (7.9')$$

teiselt poolt aga seose

$$p' = p'' + \alpha \frac{d\sigma}{dV'} \quad (7.11)$$

Suhe $\frac{d\sigma}{dV'}$ on määratud lahutuspinna kõverusega. Sfäärilise lahutuspinna puhul

$$\frac{d\sigma}{dV'} = \frac{\sigma(4\pi r^2)}{\sigma(\frac{4}{3}\pi r^3)} = \frac{2}{r}$$

(sfääri raadiust loeme positiivseks, kui pinna kõverustsentter asub esimeses faasis (')). Meelevaldse pinna korral on suurus $\frac{d\sigma}{dV'}$ igas punktis erinev ja avaldub vastava pinnaelemendi peakõverusraadiuste r_1 ja r_2 kaudu järgmiselt:

$$\frac{d\sigma}{dV'} = \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}.$$

Kui kerakujulised vedelikutilgad (') on tasakaalus auruga (''), siis rõhk tilgas (p') ja aururõhk (p'') on seotud järgmiselt:

$$p' = p'' + \frac{2\alpha}{r}. \quad (7.11')$$

Suurust $\alpha \frac{d\sigma}{dV'}$ valemis (7.11) (sfäärilise lahutuspinna korral aga suurust $\frac{2\alpha}{r}$ (7.11')) nimetatakse pindrõhuks ehk Laplace'i rõhuks. Tasase lahutuspinna korral $r = \infty$, Laplace'i rõhk on null, seega $p' = p''$.

Tuleb märkida, et tasakaalutingimuses (7.9') on tarvis arvestada rõhkude erinevust mõlemas faasis (vt. (7.11)), nii-
siis täpsemalt $\mu'(T, p') = \mu''(T, p''). \quad (7.9'')$

§ 3. Pindpinevuse osa uue faasi moodustumisel.

Nagu eelmises paragrahvis nägime, on ühekomponendilise süsteemi kaks faasi tasakaalus, kui

$$\mu'(T, p') = \mu''(T, p''), \quad (7.9'')$$

kusjuures

$$p' = p'' + \alpha \frac{d\delta}{dV'} \quad (7.11)$$

Süsteemi temperatuuri või rõhu muutumisel võrdus (7.9") rikutakse ja algab faasisiire, mille tulemusena teatud kogus ainet läheb faasist, kus keemiline potentsiaal on suurem, faasi, kus keemiline potentsiaal on väiksem (süsteemi Gibbsi potentsiaal püüab minimaliseeruda). See kestab seni, kuni taastub võrdus (7.9"). Näiteks, kui veeauru rõhk on 100° C juures suurem kui 1 atmosfäär, siis veeauru keemiline potentsiaal on pisut suurem kui vee keemiline potentsiaal samadel tingimustel, mistõttu osa veeaurust veeldub. Vastupidine olukord esineks vees, kui rõhk on 1 atm ja temperatuur üle 100° C.

Teiselt poolt on teada, et puhast, lahustunud gaasidest vaba vett võib rõhul 1 atm kuumutada tunduvalt üle 100° C, ilma et see hakkaks keema (ülekuumutatud vedelik); analoogiline olukord esineb ka vedeliku jahutamisel alla külmumistemperatuuri (allajahutatud vedelik) ning samuti küllastatud auru ettevaatlikul kokkusurumisel (üleküllastatud aur).

Osutub, et sellised metastabiilsed olekud saavad esineda tänu lahutuspinna efektidele (pindpinevusele). Et öeldus veenduda, analüüsime lähemalt ühe metastabiilse süsteemi - üleküllastatud auru - tasakaalu etteantud rõhul p ja temperatuuril T . Oletame, et aurus hõljub sama aine vedeliku piisake raadiusega r . Suurus r on süsteemi siseparameetrik (tema kaudu on üheselt määratud ka rõhk tilgas

(7.11')) ning tasakaalulekus on ta selline, et süsteemi Gibbsi potentsiaal oleks minimaalne. Kuna $G = F + pV$, siis antud juhul

$$G = F'(T, V', n') + F''(T, V'', n'') + \alpha \delta + pV, \quad (7.12)$$

kus F' , V' , n' - vedela faasi vabaenergia, ruumala ja moolhulk, F'' , V'' , n'' - vastavad suurused auru jaoks, seejuures $V = V' + V''$ ja $n' + n'' = n = \text{const}$. Kasutades identsust

$$pV \equiv p'V' + pV'' - (p' - p)V'$$

võime anda valemile (7.12) ka järgmise kuju:

$$G = G'(T, p', n') + G''(T, p, n'') + \alpha \delta - (p' - p)V'. \quad (7.12')$$

Beldusel, et $p' - p = \frac{2\alpha}{r}$ on väike, saame

$$G'(T, p', n') = G'(T, p, n') + V'(p' - p)$$

ja seega

$$G = G'(T, p, n') + G''(T, p, n'') + \alpha \delta. \quad (7.12'')$$

Siit

$$(\delta G)_{T,p} = [\mu'(T, p) - \mu''(T, p)] \delta n' + \alpha \delta \quad (7.13)$$

ning kuna

$$n' = \frac{4\pi r}{3} \frac{n^3}{v^2}$$

(v' - aine moolruumala vedelas faasis), siis

$$(\delta G)_{T,p} = 4\pi r \left\{ [\mu'(T, p) - \mu''(T, p)] \frac{n}{v^2} + 2\alpha \right\} \delta r. \quad (7.13')$$

Valemist (7.13') järeldub, et kui $\mu'(T, p) > \mu''(T, p)$, siis on igasuguse r korral protsess suunatud tilkade kadumisele $[(\delta G)_{T,p} < 0, \text{ kui } \alpha r < 0]$, s. t. vedel faas pole stabiilne. Juht $\mu'(T, p) = \mu''(T, p)$ vastaks vedela ja gaasilise faasi tasakaalule tasase lahutuspinna korral. Ka sel juhul pole tilgakased püsivad. Kolmas võimalus $\mu'(T, p) < \mu''(T, p)$

vastab üleküllastatud aurule. Tasakaalus saab süsteem olla vaid kindla raadiusega (r_n) tilkade korral

$$r_n = \frac{2\sigma v'}{\mu''(T, p) - \mu'(T, p)}, \quad (7.14)$$

kriitilisest väiksema raadiusega tilgad ($r < r_n$) ei ole püsivad, vaid aurustuvad. Kondensatsioonitsentriteks saavad olla vaid tilgad, mille raadius on suurem kriitilisest ning alles selliste tilkade korral muutub üleküllastatud aur ebasabiilseks. Kondensatsioonitsentrid võivad üleküllastatud auris tekkida spontaanselt - tiheduse fluktuatsioonide tagajärjel, kuid neid võib viia ka süsteemi väljast. Valemist (7.14) on näha, et mida tugevamini on esialgne faas üleküllastatud, seda väiksemate kondensatsioonitsentrite spontaanne teke või sisseviimine muudab süsteemi oleku mittestabiilseks.

Analoogiliselt võiksime selgitada ka ülekuumutatud vedeliku olemasolu (sel juhul peaksime analüüsima väikeste gaasimullikeste tekke võimalusi vedelas faasis).

§ 4. Esimest liiki faasisiirded.

Heterogeense süsteemi olekumuutustega kaasnevad harilikult ka faasisiirded, mille tulemusena teatud ainehulk läheb ühest faasist teise, näiteks vedelast faasist gaasilisse, ühest kristall-modifikatsioonist teise, normaalsest olekust ülijuhitavasse jne. Termodünaamika meetoditega saame uurida tasakaalulisi faasisiirdeid. Kui selline protsess toimub fikseeritud rõhul ja temperatuuril, siis ei muutu ka

süsteemi Gibbsi potentsiaal $G = \sum_i n_i \mu_i$ (tasakaalulises süsteemis on mistahes komponendi keemiline potentsiaal kõigis faasides sama väärtusega. Üldjuhul võivad tasakaalulisel faasisiirdel muutuda nii süsteemi rõhk kui ka temperatuur; sel juhul muutub ka süsteemi Gibbsi potentsiaal, mis sellistel faasisiiretel jääb ikkagi pidevaks. Gibbsi potentsiaali tuletised aga muutuvad faasisiiretel hüppeliselt. P. Ehrenfesti (1880 - 1933) järgi nimetatakse I liiki faasisiireteks selliseid olekumuutusi, kus termodünaamilise potentsiaali esimesed tuletised (s.t. ruumala $V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$ ja entroopia $S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$) muutuvad hüppeliselt. Sellisteks on kõik tavalised agregaatoleku muutused (aurustumine ja kondensatsioon, tahkumine ja veeldamine ning sublimatsioon) samuti üleminekud ühest kristallmodifikatsioonist teise. Nende faasisiiretega kaasneb nii süsteemi ruumala muutus (aine moolruumalad on erinevates faasides erinevad) kui ka soojuslik efekt, selle nn. siirdesoojuse määrab ära entroopia hüpe ΔS : $\Delta S = T\Delta S = T(S'' - S')$. Nende hääti tuntud faasisiirete kõrval esineb ka II liiki faasisiirdeid, kus termodünaamilise potentsiaali G esimesed tuletised on pidevad (s. t. süsteemi ruumala jääb faasisiirdel endiseks ning siirdesoojus on null), kuid hüppeliselt muutuvad teised tuletised: soojusmahtuvus $C_p = -T\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p$, kokkusurutatavus $\beta = -\frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_T$ ja ruumpaisumiskoeffitsient $\alpha = \frac{1}{V}\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p}$ (vt. § 5). Teoreetiliselt on võimalikud ka kõrgemat järku faasisiirded, kuid senini pole see võimalus leidnud eksperimentaalset kinnitust.

Esimest liiki faasisiirete põhivõrrandiks on nn. Clapeyron-Clausiusi võrrand (vt. ülesanne 2, IV ptk.), mis seob siirdesoojust, eriruumala hüpet ja tasakaalukõvera tõusu üleminekupunktile.

Lähtume tasakaalutingimusest (7.1)

$$\mu'(T, p) = \mu''(T, p). \quad (7.1')$$

Teades keemilisi potentsiaale võiksime siit leida nn. tasakaalukõvera $p = p(T)$. Üldkujul võime vaid leida tasakaalukõvera diferentiaalvõrrandi, mis seobki ülalnimetatud suursi. Diferentseerides võrdust (7.1') saame

$$d\mu'(T, p) = d\mu''(T, p)$$

ehk

$$\left(\frac{\partial \mu'}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial \mu'}{\partial p}\right)_T dp = \left(\frac{\partial \mu''}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial \mu''}{\partial p}\right)_T dp.$$

Siit

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\left(\frac{\partial \mu''}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial \mu'}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial \mu'}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial \mu''}{\partial p}\right)_T} = \frac{S'' - S'}{V'' - V'}, \quad (7.15)$$

sest μ on samaväärne kummagi faasi termodünaamilise potentsiaaliga (mooli kohta). Suurus $\Delta = T(S'' - S')$ ei ole midagi muud kui siirdesoojus (üleminekul olekust (')) olekusse ('')). Seega

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta}{T(V'' - V')} \quad (\text{Clapeyron-Clausiusi võrrand}) \quad (7.16)$$

ehk

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T \Delta v}, \quad (7.16')$$

kus λ on siirdesoojus ühe mooli kohta ja Δv moolruumalade erinevus kummaski faasis ($\Delta v = v'' - v'$).

$$\frac{dy}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta X} \quad (7.16'')$$

(X - üldistatud koordinaat, y - temale vastav jõud).

Et vedeliku aurustamisel on alati tarvis süsteemi viia soojust ($\lambda > 0$) ja ruumala suureneb ($v'' > v'$), siis ka $\frac{dT}{dp} > 0$, s. t. rõhu kasvades kasvab keemistemperatuur.

Sulamistemperatuur võib rõhu kasvades kas tõusta või langeda sõltuvalt sellest, kas sulamisel ruumala suureneb või väheneb (siingi $\lambda > 0$). Enamikul ainetel siiski $v'' > v'$, seega $\frac{dT}{dp} > 0$; teist liiki ainetest, millel $\frac{dT}{dp} < 0$, on tähtsamad vesi, malm ja vismut (vt. ülesanne 1).

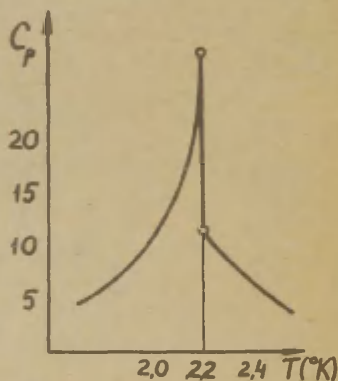
§ 5. Teist liiki faasisiirded.

Teist liiki faasisiirde mõiste tõi sisse P. Ehrenfest 1933.a., et teoreetiliselt interpreteerida umbes aasta varem avastatud heeliumi faasisiiret ($HeI \rightarrow HeII$). Hiljem selgus, et II liiki faasisiireteks on ka ferromagneetiku üleminek paramagneetikuks (nn. Curie punktis), samuti metallide üleminek ülijuhtivasse olekusse ning mõningad struktuuri-muutused tahketes lahustes (sulamites)*. Nagu eelmises paragrahvis juba märkisime, puudub isobaarilis-isotermilisel II

* Mõnede autorite (vt. näit. K. Хуанг. Статистическая механика, II ptk., § 1) arvates on II liiki faasisiirdeks vaid metallide üleminek normaalolekust ülijuhtivasse, kuna teised loetletud protsessid aga ei mahu üldse Ehrenfesti skeemi, sest nendes on ΔC_p lõpmatu (täpsemalt $\Delta C_p = C''(T_0 - \Delta T) - C'(T_0 + \Delta T) \sim \ln \Delta T$, kus T_0 on siirdetemperatuur).

liiki faasisiirdel soojuslik efekt ning jääb muutumatuks süsteemi ruumala. Hüppeliselt muutuvad aga süsteemi soojusmahtuvus C_p (eksperimentaalne kõver $C_p = C_p(T)$) on karakterse kujuga, mis meenutab kreeka tähte λ , sellepärast nimetatakse vastavat faasisiiret mõnikord ka λ -siirdeks (vt. joon. 23)), ruumpaisumiskoeffitsient α ja kokkusurutavus β . Nende suuruste hüppeid seob tasakaalukõvera tõusuga Ehrenfesti valem.

Selle tuletamiseks lähtume Clapeyron-Clausluse võrrandist (7.15). II liiki faasisiirde korral on selle võrrandi parem pool määramatu 0/0, sest $S'' - S' \rightarrow 0$ ja $V'' - V' \rightarrow 0$, selle arvutamiseks kasutame



Joon. 23.

l'Hospitali võtet

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\Delta V=0} = \left(\frac{\frac{\partial S''}{\partial T} - \frac{\partial S'}{\partial T}}{\frac{\partial V''}{\partial T} - \frac{\partial V'}{\partial T}}\right)_p = \frac{\Delta C_p}{T \Delta \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}, \quad (7.17)$$

või

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\Delta V=0} = \left(\frac{\frac{\partial S''}{\partial p} - \frac{\partial S'}{\partial p}}{\frac{\partial V''}{\partial p} - \frac{\partial V'}{\partial p}}\right)_T = -\frac{\Delta \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{\Delta \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}. \quad (7.18)$$

(vt. (4.17')). Valemid (7.17) ja (7.18) kujutavadki nn. Ehrenfesti võrrandeid. Harilikult antakse nad veidi teisendatud kujul (elimineeritakse võrrandi (7.18) abil võrrandist (7.17) $\Delta \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$)

$$\Delta C_p = -T \left(\frac{d\rho}{dT} \right)^2 \Delta \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T, \quad (7.17')$$

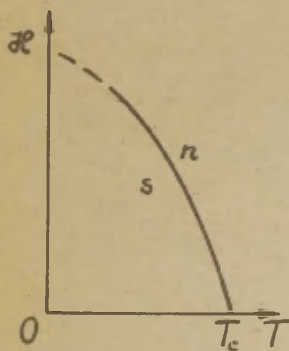
$$\Delta \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = - \left(\frac{d\rho}{dT} \right) \Delta \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (7.18')$$

ehk üldjuhul

$$C_y = -T \left(\frac{dy}{dT} \right)^2 \left(\frac{\partial X}{\partial y} \right)_T, \quad (7.17'')$$

$$\left(\frac{\partial X}{\partial T} \right)_y = \left(\frac{dy}{dT} \right) \left(\frac{\partial X}{\partial y} \right)_T. \quad (7.18'')$$

Näitena II liiki faasisiiretest vaatleme metalli üleminekut normaalolekust (n) ülijuhtivasse (s). Välise magnetvälja puudumisel toimub see protsess teatud kindlal temperatuuril T_c . Küllalt tugevas magnetväljas on ülemineku temperatuur väiksem kui T_c . Joonisel 24 on too-



Joon. 24.

dud faasisiirde (n) \rightarrow (s) tasakaalu kõver. Analüütiliselt kehtib küllalt täpselt võrrand

$$H_c(T) = H_0 \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right]. \quad (7.19)$$

Arvutame erisoojuse muutuse üleminekul normaalsest olekust ülijuhtivasse. Peame silmas, $X = -M$ ja $y = H$ (vt. valem (1.11)). Lähtume Clapeyron-

Clausiususe võrrandist (7.16''): $\frac{dH}{dT} = - \frac{\Delta S}{\Delta M}$.

Et normaalolekus $M_n = \frac{\mu-1}{4\pi} H$ ja ülijuhtivas: $M_s = -\frac{1}{4\pi} H$ ($\mu=0$), siis

$$\Delta M = M_s - M_n = -\frac{\mu}{4\pi} H.$$

Järelikult vaid magnetvälja puudumisel on siin II liiki faasisiire ($\Delta M = 0$), magnetvälja juuresolekul on aga I liiki faasisiire.

I liiki faasisiirdega kaasneb soojuslik efekt

$$\delta Q = T \Delta S = -T \Delta M \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial T} = T \frac{\mu \mathcal{H}}{4\pi} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial T} \quad (7.20)$$

koos erisoojuste muutumisega

$$\Delta c = c_A - c_n = T \frac{\partial (\Delta S)}{\partial T} = T \frac{\mu \mathcal{H}}{4\pi} \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial T^2} + \frac{\mu T}{4\pi} \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial T} \right)^2. \quad (7.20')$$

II liiki protsessi erijuhul ($\mathcal{H} = 0$):

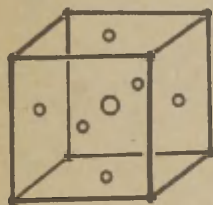
$$c_A - c_n = \frac{\mu T}{4\pi} \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial T} \right)^2 \quad (\text{Ruthersi valem}). \quad (7.21)$$

Leitud seosed on vaatlustega heas kooskõlas. Õeldut illustreerib järgmine tabel erisoojuste muutuste jaoks II liiki faasisiirdel.

| Aine | $(c_A - c_n) \frac{\text{cal}}{\text{deg.mol}}$ | |
|------------|---|--------------|
| | eksperimentaalne | teoreetiline |
| Inglüstina | 0,00290 | 0,00261 |
| Tallium | 0,00148 | 0,00146 |
| Indium | 0,00202 | 0,00201 |

II liiki faasisiirete täieliku termodünaamilise teooria andis 1937. aastal L. Landau (1908 - 1968). Landau teoorias arvestatakse teatud määral ka II liiki faasisiirde mehhanismi, ent oma olemuselt jääb ka tema teooria fenomenoloogiliseks. Landau seob II järku faasisiirdeid süstee-

mi sümmeetria muutustega. Nii näiteks on kõrgetel temperatuuridel BaTiO_3 kuubilise sümmeetriaga (vt. joon. 25) (Ba on raku tippudes, O - tahkude tsentris, Ti - raku tsentris);



Joon. 25.

temperatuuri langemisel allapoole teatud kriitilist temperatuuri T_i ja O aatomid nihkuvad kuubi serva suunas. Koos sellega muutub kristalli sümmeetria järsult. Toimub üleminek tetragonaalsesse süsteemi.

Niisiis väike (infinitesimaalne) aatomite nihkumine kristallis toob kaasa ülemineku ühest kristallmodifikatsioonist teise. Kuid erinevalt kristalli struktuuri muutustest I liiki faasisiiretel ei muutu siin kristallis põhilised karakteristikud, nagu võre sõlmede kaugused, nurgad võre tasandite vahel jne. mitte hüppe-
liselt, vaid pidevalt.

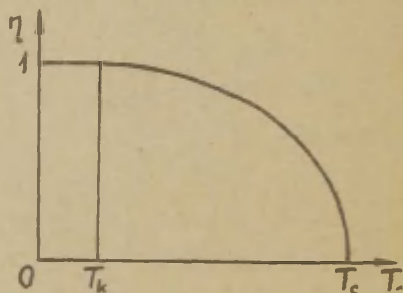
Sagedamini on II liiki faasisiirded seotud kristallide korrastumisenähtustega. Vaatleme näitena CuZn sulamit (tahket lahust), mis on kuubilise tahkkeskendatud struktuuriga. Kõrgetel temperatuuridel on Cu ja Zn aatomite jaotus võres kaootiline: ühesuguse tõenäosusega võib Cu ja Zn aatomeid kohata nii kuubi tippudes kui ka tahkude tsentrites. Sulami jahutamisel mingi kindla temperatuurini T_c selline kaootiline jaotus asendub äkitselt jaotusega, kus mõnevõrra on eelistatud Cu aatomite paiknemine

tahkude tsentrites, Zn - kuubi tippudes. Toimub üleminek korrastamata jaotuselt osaliselt korrastatud jaotusele. Sellisel üleminekul küll kristalli sümmeetria väheneb, kuid kristalli olek oluliselt ei muutu. Seda protsessi võib iseloomustada uue siseparameetriga - korrastatuse parameetriga η . Parameeter η valitakse selliselt, et kaootilises, korrastamata olekus $\eta = 0$, täielikult korrastatud olekus aga $\eta = 1$; näiteks võiks võtta

$$\eta = \frac{N_1 - N_2}{N_1 + N_2}.$$

Siin oleks $N = N_1 + N_2$ - aatomite koguarv, N_1 - aatomite arv, mis asuvad oma kohtadel (Cu - tahkude tsentrites, Zn - tippudes), N_2 - võõrastel kohtadel asuvate aatomite arv. Parameetri η muutumist temperatuuri muutumisel kujutab joon. 26 (T_k - temperatuur, mil saabub täielik korrastatus). Üleminekutel,

mis on seotud aatomite nihkumisega kristallides (nagu BaTiO_3) võib parameetrina η vaadelda aatomite nihkumise suurust. Pärast uue siseparameetri kasutuselevõtmist peame vaatlema ka-



Joon. 26.

rakteristlikke funktsioone temast sõltuvana. Eriti ka

$$G = G(T, p, \eta)$$

Kriitilise punkti T_c ligilägil võime arendada potentsiaali

G ritta η astmete järgi:

Tasakaaluolekus on G ekstremaalne, seega

$$\frac{\partial G}{\partial \eta} = 0, \quad \text{siit} \quad \alpha = \beta \eta = 0$$

ehk

$$\eta = -\frac{\alpha(T, p)}{\beta(T, p)}. \quad (7.22)$$

Oleku püsivuse tagamiseks peab G olema minimaalne, seega

$$\frac{\partial^2 G}{\partial \eta^2} > 0 \quad \text{ehk} \quad \beta > 0.$$

Vastavalt vaatlusandmetele tuleb postuleerida, et etteantud rõhu p juures on olemas selline temperatuur T_c , mille puhul $\alpha(p, T) \equiv 0$, kui $T \geq T_c$; kui aga $T < T_c$, siis $\alpha(p, T) \neq 0$. Üleminekupunkti ligidal võime arendada ka α ritta

$$\alpha(p, T) = \alpha(p, T_c) + (T - T_c) \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_{T=T_c}, \quad T < T_c,$$

kusjuures

$$\alpha(p, T_c) \equiv 0.$$

Niisiis korrastatud olekus ja kriitilise temperatuuri T_c ligidal, kuid viimasest allpool $T < T_c$

$$G = G_0 - \frac{\alpha^2}{2\beta} = G_0 - \frac{(T - T_c)^2}{2\beta} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_{T=T_c}^2 \quad (7.23)$$

ja entroopia

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = S_0 + \frac{T - T_c}{\beta} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_{T=T_c}^2 \quad (7.24)$$

Seosest (7.24) järgneb, et üleminekupunktis erisoojus katkeb

$$\Delta C_p = C_p - C_p^0 = \frac{T_c}{\beta} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_{T=T_c}^2. \quad (7.25)$$

Et $\beta > 0$, siis $C_p > C_p^0$ (see tulemus on katsega

kooskõlas). Et α ja β on ühesed funktsioonid, siis ka tasakaaluline väärtus η on (7.22) abil üheselt määratud. See aga tähendab metastabiilsete olekute võimalust: kui $T < T_c$, siis on võimalik vaid korrastatud (ehkki ainult osaliselt) faas, kui $T > T_c$, siis korrastamata faas (pole võimalik ülekuumutamine ega allajahutamine).

§ 6. Kriitilised olekud.

Uurides pindpinevuse sõltuvust temperatuurist tasakaalulistes süsteemides vedelik - küllastatud aur (pindpinevus väheneb temperatuuri tõusmisel) jõudis D. Mendelejev 1860. a. järeldusele, et teatud temperatuuril, mida ta nimetas absoluutse keemise temperatuuriks, peaks pindpinevus saama nulliks. Kuna pindpinevus on tingitud sellest, et pindkihi molekulid asuvad teistsugustes tingimustes kui faasi sees asuvad molekulid, siis pindpinevuse kadumine tähendab kahe faasi vaheliste erinevuste kadumist. Tänapäeval nimetatakse selliseid olekuid, milles kaovad erinevused mõlema tasakaalulise faasi füüsikaliste karakteristikute vahel, kriitilisteks olekuteks.* Kriitilise olekuga lõpebki nende kahe faasi tasakaalukõver (vt. joon. 21). Vee ja veeauru tiheduste võrdsustumist ligine misel kriitilisele olekule iseloomustab järgmine tabel:

* Eksperimentaalselt tõestas kriitiliste olekute olemasolu 1866. a. inglise füüsik Th. Andrews (1813 - 1885).

| Temperatuur (° C) | Küllastatud vee- auru rõhk (atm) | Küllastatud vee- auru tihedus $\frac{\rho}{(\text{cm}^3)}$ | Vee tihedus $\frac{\rho}{\text{cm}^3}$ |
|----------------------|-------------------------------------|--|--|
| 0 | 0,006 | 0,000004 | 0,999 |
| 50 | 0,121 | 0,000083 | 0,988 |
| 100 | 1,0 | 0,0006 | 0,958 |
| 200 | 15,34 | 0,008 | 0,863 |
| 300 | 84,78 | 0,0462 | 0,712 |
| 374,5 | 217,72 | 0,329 | 0,329 |

Suuri teeneid on kriitiliste olekute uurimisel vene füüsikutel, eelkõige Kiievi professoril M.P. Avenariusel (1835 - 1895). (Mõningate ainete kriitiliste olekute parameetrid on toodud I ptk. 5 ülesande vastuses.)

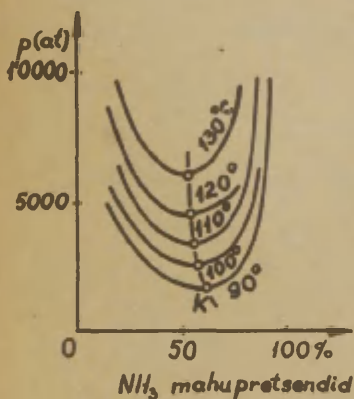
Kriitilise oleku olemasolu korral on võimalik aine omadusi pidevalt muutes (ilma faasisiirdeta) viia seda ainet ühest faasist (agregaatolekust) teise (punktiirjoonega kujutatud protsess joonisel 21). See on mõeldav ainult siis, kui mõlemate faaside vahel pole kvalitatiivset erinevust aine mikrostruktuuri seisukohalt. Näiteks gaasiline ja vedel faas erinevad üksteisest vaid molekulidevahelise interaktsiooni tugevuse poolest, seetõttu on ka võimalik seda interaktsiooni pidevalt muutes viia ühte faasi teiseks. Kuid on raske kujutada sellist pidevat protsessi, mis viiks ühe korrapärase kristallvõre kaootiliseks struktuuriks (vedelik või gaas) või teise struktuuriga kristallvõreks. Sellepärast võib arvata, et niisuguste kvantitatiivselt erineva mikrostruktuuriga faaside korral puuduvad kriitilised ole-

kud. Igatahes senini on ühekomponendilistes süsteemides avastatud kriitiline olek ainult gaasilise ja vedela faasi korral. Siit lihtne järeldus: iga gaasi võib alati küllalt suure rõhu abil viia tahkesse faasi (veeldamine on võimalik vaid temperatuuridel, mis on allpool kriitilist).

Mitmekomponendilistes süsteemides on kriitiliste olekute realiseerimisvõimalusi rohkem. Elkõige sõltub juba süsteemi vedelik-gaas kriitiline olek kontsentratsioonidest, kuid lisaks sellele on vaadeldud kriitilisi olekuid ka kahe mitteseguneva (täpsemini: üksteises vähe lahustuva) vedeliku korral. 1941. a. pärast seda, kui avastati kahefaasilised süsteemid gaas-gaas, tehti kindlaks ka kriitiline olek sellises süsteemis. Kahefaasilise süsteemi gaas-gaas esinemine on mõnevõrra ootamatu, sest tavaliselt segunevad gaasid mistahes vahekordades ja seega eksisteerib ainult üks faas. Suurtel rõhkudel saab aga gaasi tihedus võrreldavaks aine tihedusega kondenseeritud faasis (näit. vesiniku tihedus temperatuuril 65°C ja rõhul 15 000 atm on $0,1301 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$, vedela vesiniku tihedus normaalarõhul on vaid $0,071 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$, tahkel vesinikul $0,081 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$) ning gaasisegu võib laguneda kaheks erineva koostisega faasiks. Sellistest süsteemidest on tuntuim ammoniaagi NH_3 ja lämmastiku N_2 segu. Näiteks segu: 57 % NH_3 ja 43 % N_2 on 100°C juures homogeenne kuni rõhuni 2600 atm (see kriitiline rõhk sõltub kontsentratsioonist ja temperatuurist (vt. joon. 27)), rõhu edasisel kasvamisel tekib kaks erineva koostisega

faasi (näit. rõhul 5000 atm on ühes faasis (a) ammoniaaki 18 %, teises faasis (b) 84,5 %).

Kriitiliste olekute termodünaamilise teooria andis J.W. Gibbs (1878). Lähtekohaks on tuntud tõsiasi, et vä-



Joon. 27.

liste tegurite mõjul võib antud faasi olek muutuda kas pidevalt (ilma faasisiirdeta) või hüppeliselt (moodustub uus faas). Selle tõttu võime eristada antud faasi stabiilsuse piirkondi pidevate ja hüppeliste muutuste suhtes. Ühefaasilise süsteemi stabiilsuse piirkond pidevate muutuste suhtes on määratud

tasakaalu üldiste tingimustega ($dE = 0$, $d^2E > 0$)

(vt. (5.26, 26') ja (5.27)). Kuna alati $c_v > 0$, siis faasi tasakaal on stabiilne, kui (vt. ülesanne 3, V ptk.)

$$D = -\frac{\partial(T, p)}{\partial(S, V)} = -\frac{\partial(T, p)}{\partial(T, V)} \frac{\partial(T, V)}{\partial(S, V)} = -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \frac{T}{c_v} > 0$$

ehk

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0. \quad (7.26)$$

Märgime, et kuna adiabaadi tõus pole kunagi suurem isoter-
mi tõusust

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S \leq \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T,$$

siis on võrratusega (7.26) määratud piirkonnas täidetud ka tingimus (5.26'). Punktid, kus

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0,$$

määravad faasi stabiilsuse piirkonna äärejoone ehk spinodaali.

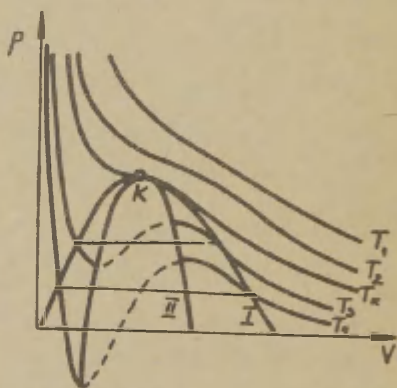
Kui esinevad ka faasisiirded, siis on faasi stabiilsuse piirkonna äärejooneks, nn. binodaaliks, tasakaalukõver

$$\mu'(T, p) = \mu''(T, p).$$

Gibbsi järgi on kriitiline olek mõlema stabiilsuse piirkonna ühiseks punktiks, s. t. kriitiline olek on stabiilne nii pidevate kui ka hüppeliste faasiüleminekute suhtes.

Analüüsime nüüd sellest aspektist kahefaasilise süsteemi vedelik-aur olekudiagramme pV - (joon. 28) ja TS -teljestikus (joon. 29).

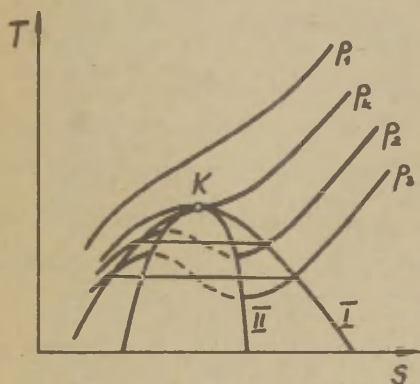
Diagrammidele on kantud vastavalt isothermid (joon. 28) või isobaaride süsteem (joon. 29), samuti faaside tasakaalukõverad, binodaalid (I). Et faasi stabiilsuse piirkonnas kehtivad võrratused (7.26) ja (5.26')



Joon. 28.

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S < 0, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0,$$

siis peavad seal nii isotermid kui ka adiabaadid olema suunatud ülevalt alla. Isotermid, mis vastavad kriitilisest madalamatele temperatuuridele, lõikavad binodaali kahes samal horisontaalsirgel asuvas punktis. Vasakpool-



Joon. 29.

se lõikepunkti abstsiss annab seejuures vedela faasi moolruumala ja parempoolse lõikepunkti oma gaasilise faasi moolruumala tasakaaluolekus. Ülemumutamise ja allajahutamise efektide olemasolu näitab, et teise faasi puudumisel võib antud faas esi-

neda ka olekutes, mis jäävad väljapoole tasakaalukõveraga piiratud piirkonnast. Sellepärast võivad isobaarid jätkuda langeva kõverana ka binodaaliga piiratud alasse. Et isotermi mõlemad lõikepunktid binodaaliga peavad olema samal horisontaalil, siis peab järelikult isotermil olema binodaaliga piiratud piirkonnas ekstreemumeid. Sellised on näiteks van der Waalsi võrrandi isotermid. Kahe ekstreemumi vahel on seega piirkond, kus $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$ on positiivne ja süsteem ei ole stabiilne. Isotermide ekstreemalsete punktide kogum pV -diagrammil $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0$ annabki süsteemi püsivuse piirkonna äärejoone (spinodaali). Spinodaalist ühe-

le poole jääb mittestabiilsete olekute piirkond, kus $(\frac{\partial p}{\partial v})_T > 0$. Spinodaali ja binodaali vahelises piirkonnas on aga olek stabiilne vaid teise faasi puudumisel. Seda piirkonda nimetatakse metastabiilsete olekute piirkonnaks.

Analoogiliselt võib jälgida süsteemi ka TS -diagrammil. Siin vaatavad isotermidele S -teljega paralleelseid sirged, ent mööda isobaare peab entroopia kasvama koos temperatuuriga, sest (4.26) põhjal $(\frac{\partial S}{\partial T})_p = \frac{c_p}{T} > 0$, samuti on positiivne ka $(\frac{\partial S}{\partial T})_v = \frac{c_v}{T} > 0$. Binodaal, mis siingi on määratud võrrandiga $\mu' = \mu''$, on sama iseloomuga nagu p^T -teljestikuski. Kriitilisest rõhust madalamatele rõhkudele vastav isobaar lõikab binodaali kahes punktis. Nendes punktides on entroopia väärtused erinevad, kuid temperatuurid on samad. Isobaarid võivad ka siin jätkuda binodaaliga piiratud piirkonnas ja neil peab seal olema maksimum ja miinimum. Ekstreemumite geomeetriline koht määrab nüüdki spinodaali: $(\frac{\partial T}{\partial S})_p = 0$. Analoogiliselt (7.26)-ga võib veenduda, et tingimus $(\frac{\partial T}{\partial S})_p > 0$ on ekvivalentne tasakaalutingimusega $D > 0$ (5.26). On aga võimalikud ka juhud, kus nii $(\frac{\partial p}{\partial v})_T$ kui ka $(\frac{\partial T}{\partial S})_p$ on monotoonsed funktsioonid (kui $T > T_c$ ja $p > p_c$). Siis vastab etteantud rõhule ja temperatuurile vaid üks ruumala ja entroopia väärtus, seega kahe faasi koeksisteerimine on võimatu. Diagrammidel 27 ja 28 võib jälgida, kuidas muutub faasi üleminekute iseloom rõhu ja temperatuuri kasvamisega. Nagu näha, vähenevad siis üleminekusoojus $Q = T\Delta S$ ja üle-

minekutõõ $A = p\Delta V$. Mõlemad saavad nulliks nn. kriitilises punktis, s. o. spinodaali ja binodaali puutepunktis. Läbi kriitilise punkti mineval isotermil (joon. 28) või isobaaril (joon. 29) liituvad (käänupunkt horisontaalse puutujaga) mõlemad ekstreemumid. Niisiis kriitilises olekus

$$\begin{aligned} S' = S'', \quad V' = V'', \quad \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0, \\ \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 T}{\partial S^2}\right)_p = 0. \end{aligned} \quad (7.27)$$

Süsteemi stabiilsust kriitilises olekus võib uurida juba tuntud viisil (vt. V ptk. § 3). Kriitilises olekus on nullid nii $\delta^2 U$ kui ka $\delta^3 U$, kuid positiivne peab olema $\delta^4 U$. Üksikasjalik analüüs on siin võrdlemisi komplitseeritud, märgime vaid, et $\delta^4 U$ positiivsuse nõue viib tingimusele, et kriitilises punktis

$$\left(\frac{\partial^3 p}{\partial V^3}\right)_T > 0.$$

Ü l e s a n d e d .

1. Tuletada heterogeense süsteemi tasakaalutingimus (7.1) lähtudes üldisest tasakaalutingimusest Gibbsi potentsiaali jaoks (5.10, 10').

M ä r k u s . $(\delta G)_{T,p} = \sum_{i=1}^n \sum_{i=2}^m \mu_i^* \delta n_i^*$. Lisatingimusi $\sum_{i=1}^n n_i^* = n_i = \text{const}$ on kõige lihtsam arvestada Lagrange'i meetodil.

2. Kasutades faaside reeglit määrata järgmistes süsteemides termodünaamiliste vabadusastmete arv: a) KCl ja

NaCl vesilahus mõlema soola kristallide ja aurude juuresolekul; b) nende soolade vesilahus koos jää, mõlema soola lahustumata kristallide ja aurude juuresolekul.

V a s t u s . 1) $N_i = 1$ (monovariantne süsteem,
2) $N_i = 0$.

3. Gibbsi faaside reegel on saadud eeldusel, et iga komponent esineb kõigis faasides. Kuidas muutub faaside reegel, kui iga komponent ei esine kõigis faasides.

V a s t u s . Ei muutu.

M ä r k u s . Uurida, kuidas muutub olekuparameetrite ja tasakaaluvõrrandite arv, kui kõigis faasides kokku puudub näiteks n komponenti.

4. Vaadeldes kahefaasilist binaarset süsteemi, mis koosneb kahest lenduvast vedelikust ja nende aurudest, põhjendada nn. Konovalovi reegleid: a) segu auru rõhk kasvab koos kergemini aurustuva komponendi kontsentratsiooniga; b) kui kõver, mis väljendab binaarse süsteemi küllastatud auru rõhu sõltuvust kontsentratsioonist, omab maksimumi ja miinimumi, siis nendes ekstremaalsetes punktides on vedeliku ja gaasi kontsentratsioonid ühesugused.

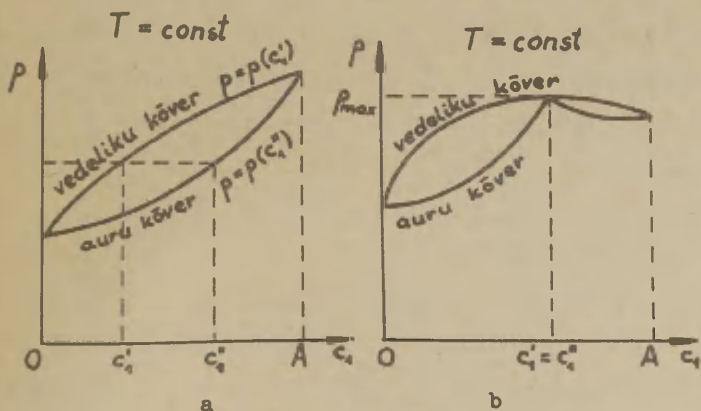
M ä r k u s . Lähtume kahefaasiliste binaarsete süsteemide põhivõrrandist (7.6). Konovalovi esimese reegli põhjendamiseks tuleb uurida rõhu sõltuvust ühe komponendi (näiteks esimese) kontsentratsioonist etteantud temperatuuril. Et (5.35") põhjal $\mu_i = RT \ln c_i - \psi_i(T)$, siis on mugavam vaadelda rõhu sõltuvust keemilisest potentsiaalst

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial c_i} = \frac{\frac{n_1''}{n_2''} - \frac{n_1'}{n_2'}}{\frac{V_1''}{n_2''} - \frac{V_1'}{n_2'}} \quad (1)$$

- 182 -

Et kummagi komponendi moolruumalad gaasilises faasis on kaugelt suuremad moolruumaladest vedelas faasis $V_i'' > V_i'$ (see väide on õige, kui süsteem on kaugel kriitilisest olekust); siis murru (1) nimetaja on positiivne. Tõepoolest, pidades silmas, et $V'' = V_1'' n_1 + V_2'' n_2$, saame $\frac{V''}{n_2} - \frac{V'}{n_2} = \frac{V_1'' n_1}{n_2} - \frac{V_1' n_1}{n_2} + V_2'' - V_2' > 0$. Järelikult, kui $\frac{n_1}{n_2} > \frac{n_1}{n_2}$, s. t. aurus on esimest komponenti rikkalikumalt kui vedelas faasis (esimene vedelik veeldub kergemini, siis $(\frac{dp}{d\mu_1})_T > 0$ (a. t. rõhk kasvab esimese komponendi kontsentratsiooni suurenemisel. On näha ka, et koos ühe komponendi kontsentratsiooni suurendamisega vedelas faasis kaasneb tema kontsentratsiooni tõus gaasilises faasis.

Binaarsete süsteemide omadusi kujutatakse olekudiagrammidel (tavaliselt cp - või cT -diagrammidel). Koordinaatide algus $c = 0$ vastab puhtale teisele komponendile, punkt A puhtale esimesele komponendile (vt. joonis 30^a).



Joon. 30.

Karakterne on tasakaalukõverate sigaritaoline kuju. Nagu joonisel näha, on küllastatud (tasakaalulise) auru rõhk sama väärtusega kahe erineva kontsentratsioonini $(c_1)_1$ ja $(c_1)_2$ korral.

Teise reegli saamiseks võrrutame rõhu tuletise kontsentratsioonini (või keemilise potentsiaali) järgi nulliga. Sellest järeldubki seos $\frac{p_1}{p_2} = \frac{c_1}{c_2}$. Uuritavat olukorda kujutabki joonis 30^b.

5. Näidata, et väikeste pindrõhkude korral on rõhud p' ja p'' (7.11') seotud tasase lahutuspinnaga kahefaasilises süsteemis samale temperatuurile vastava tasakaalulise rõhuga p_0 järgmise valemiga

$$p' = p_0 + \frac{2\alpha}{r} \frac{v''}{v'' - v'},$$

$$p'' = p_0 + \frac{2\alpha}{r} \frac{v'}{v'' - v'}.$$

(kus v' ja v'' on moolruumalad vastavates faasides).

M ä r k u s . Rõhk p_0 on määratav seosest $\mu'(T, p_0) = \mu''(T, p_0)$, rõhkude p' ja p'' korral on aga täidetud tingimus (7.9"). Edasi arendame viimases võrduses keemilised potentsiaalid ritta väikeste suuruste $\delta p' = p' - p_0$ ja $\delta p'' = p'' - p_0$ astmete järgi ja arvestame seosest (7.11) järelduvat võrdust $\delta p_1 - \delta p_2 = \frac{2\alpha}{r}$.

6. Leida, kuidas sõltub tilka ümbritseva küllastatud auru rõhk tilga raadiusest.

M ä r k u s . Arendada $\mu'(T, p')$ ja $\mu''(T, p')$ ritta $p - p_0$ astmete järgi (p_0 - tasakaaluline rõhk tasase lahutuspinna korral, s. t. $\mu'(p, T) = \mu''(p, T)$ ja piirduda esimest järku liikmetega $\mu'(p; T) - \mu''(p, T) = \frac{\partial \mu}{\partial p} (p' - p) = \frac{2\alpha v'}{r}$,

$\mu^*(p^*, T) - \mu^*(p, T) = RT \ln \frac{p^*}{p}$ (vt. (7.6)). Lõpuks kasutada tõelist tingimust.

V a s t u s . $p^* = p \exp \left(\frac{2v'\alpha}{\pi RT} \right)$.

7. Näidata, et väikestel elektriliselt laetud tilka-
del toimub kondensatsioon isegi mitte täiesti küllastunud
aurus.

M ä r k u s . Analooiliselt (7.13)-ga veenduda järg-
mise valemi kehtivuses:

$$(dG)_{p,T} = (\mu' - \mu'') dn' + \alpha d\phi + dF_e, \quad (1)$$

kus dF_e on elektrivälja vabaenergia muutus tilga moo-
dustumisel. Oletame, et laeng (ioon raadiusega α) asub
tilga tsentris, ϵ - tilga aine dielektriline läbitavus.
Kuna elektrivälja vabaenergia tihedus $F = \frac{\epsilon}{8\pi} \vec{G}^2$ (tilga
sees $|\vec{G}| = \frac{e}{\epsilon \pi r^2}$, väljaspool tilka $|\vec{G}| = \frac{e}{\pi r^2}$ ja til-
ga ruumala muutus on $4\pi r^2 dr$, siis vabaenergia muutus
tilga raadiuse muutumisel

$$dF_e = \frac{e^2}{2\epsilon} \frac{1}{r^2} dr - \frac{e^2}{2\pi^2} dr. \quad (2)$$

Seega

$$(dG)_{p,T} = \left[(\mu' - \mu'') \frac{4\pi r^2}{V} + 8\pi \alpha + \frac{e^2}{2\pi^2} \left(\frac{1}{\epsilon} - 1 \right) \right] dr. \quad (3)$$

Valemi (3) analüüs viibki nõutavatele tulemustele, seejuu-
res ei ole mõtet vaadelda laetud tilka raadiusega $r < \alpha$.

8. Näidata, et tasakaaluolekus kehtib laetud tilga
jaoks seos

$$p' = p'' + \frac{2\alpha}{\pi} + \frac{e^2 \left(\frac{1}{\epsilon} - 1 \right)}{8\pi \pi^2}.$$

M ä r k u s . Rakendada § 1 metoodikat ja eelmise
ülesande tulemusi.

9. Näidata, et kristalli korral, mis on tasakaalus sama aine küllastatud auruga või küllastatud lahuse või selle aine vedela faasiga, kehtib Wulffi teoreem (1895): tasakaaluolekus on kristalli tahkude kaugused kristalli tsentrist võrdelised tahkude vabaenergia pindtihedusega (pindpinevusega).

M ä r k u s . Analoogiliselt § 2 arutlustega jõuame nüüd võrrandile (vt. (7.10'))

$$\alpha d\sigma - (p' - p'') dV' + (\mu' - \mu'') dn' = 0. \quad (1)$$

Tasakaalu korral $\mu' = \mu''$. Edasi peame silmas, et a)

$$\alpha d\sigma = \sum \alpha_i d\sigma_i, \quad (2)$$

α_i - i-nda tahu vabaenergia pinnaühiku kohta (pindpinevuskoeffitsient), σ_i - tahu pindala ja b) kristalli ruumala võib vaadelda kui tahkudele ehitatud püramiidide, mille ühiseks tipuks on kristalli tsenter, ruumalade summat

$$V' = \frac{1}{3} \sum h_i \sigma_i, \quad (3)$$

h_i - i-nda tahu kaugus kristalli tsentrist.

Seosest (3) järeldub $dV' = \frac{1}{3} (\sum \sigma_i dh_i + \sum h_i d\sigma_i)$, teiselt poolt aga

$$dV' = \sum \sigma_i dh_i,$$

seega

$$dV' = \frac{1}{2} \sum h_i d\sigma_i. \quad (4)$$

Asetades avaldised (2) ja (4) tasakaalutingimusse (1) (kusjuures $\mu' = \mu''$), jõuame kergesti seosele

$$p' - p'' = \frac{2\alpha_i}{h_i}, \quad (5)$$

(muutused α_i on sõltumatud). Tingimus, et $p'-p''$ oleks kõigil tahkudel sama, annabki võrdused

$$\frac{\alpha_1}{L_1} = \frac{\alpha_2}{L_2} = \dots = \frac{\alpha_m}{L_m} = \text{const},$$

mis ongi samaväärsed Wulffi teoreemiga.

10. Keskkoolikursusest on hästi tuttav seletus, mille järgi uiskude hea libisemine jääal on seotud asjaoluga, et suure rõhu tõttu sulab uiskude all jää, moodustades vedela "määrdekihi" jää ja uiskude vahele. (Selle enam kui 100 aastat tuntud seletuse on andnud inglise füüsikud Reynolds ja Tyndall.) Arvutada, kui suur on tegelikult sulamistemperatuuri tõus rõhu kasvamisel! Kas on reaalne rõhu tõstmisega viia jää sulamistemperatuur - 10 kraadini?

V a s t u s .
$$\frac{dp}{dT} = -134 \frac{\text{at}}{\text{deg}}.$$

Katseliselt on tõestatud* et libisemine jääal on küll seotud vedelikukihi tekkimisega, kuid seda põhjustab hõõrdumisel tekkiv soojus.

11. Näidata, et küllastatud auru rõhk sõltub temperatuurist eksponentsiaalselt (üleminekusoojus λ olgu konstantne).

M ä r k u s . Lähtuda võrrandist (7.16') eeldades, et 1) $V'' \gg V'$ (süsteem on kaugel kriitilisest punktist) ja küllastatud aur allub ideaalse gaasi olekuvõrrandile.

V a s t u s .
$$p = \text{const} \cdot \exp\left(-\frac{\lambda}{RT}\right).$$

* Vt. С.С. Будневич, И.В. Дерягин. Журнал технической физики. 1952, т. 22, 1967.

12. sulamispunkt on 114°C . Küllastatud auru rõhk kasvab (sulamispunkti ligidal) temperatuuri tõusmisel 1° võrra $4,34\text{ mm (Hg)}$ võrra. Leida joodi sublimeerimissooja sulamistemperatuuril, kui tahke joodi küllastatud auru rõhk (sulamistemperatuuril) on $88,88\text{ mm (Hg)}$.

M ä r k u s . Rakendada aurule ideaalse gaasi olekuvõrrandeid.

V a a t u s .

$$\lambda = \frac{dp}{dT} \frac{RT}{P} = 14\,550 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}.$$

13. Millisel rõhul keeb vesi 95°C juures. Vee aurustumissoojus on $539 \frac{\text{cal}}{\text{g}}$.

M ä r k u s . Veeauru rõhk 95°C juures määrata ülesande 11 tulemuste abil.

V a a t u s . $p = 636\text{ mm (Hg)}$.

14. Monovariantseks nimetatakse ühe vabadusastmega tasakaalulist süsteemi. Sellistes süsteemides on faaside arv alati ühe võrra suurem komponentide arvust m . Näidata, et sellises süsteemis kehtib üldistatud Clapeyron-Clausiusi võrrand.

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\begin{vmatrix} S' & n_1 & \dots & n_m \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ S^{m+1} & n_1^{m+1} & \dots & n_m^{m+1} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} V' & n_1 & \dots & n_m \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ V^{m+1} & n_1^{m+1} & \dots & n_m^{m+1} \end{vmatrix}}.$$

M ä r k u s . Rakendada Gibbsi võrrandit igale faasile.

15. Formuleerida monovariantse süsteemi $\text{KNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ jaoks üldistatud Clapeyron-Clausiusse võrrand (vt. ülesanne 14). On teada, et tahke faas koosneb kristalsest kaaliumnitraadist, gaasiline faas ainult veeaurust.

V a s t u s .

$$\frac{dp}{dT} = \frac{[(1-x)\lambda_{\text{H}_2\text{O}}^a - x\lambda_{\text{KNO}_3}^s]T}{(1-x)(v_{\text{H}_2\text{O}}^g - v_{\text{H}_2\text{O}}^l) - x(v_{\text{KNO}_3}^g - v_{\text{KNO}_3}^l)},$$

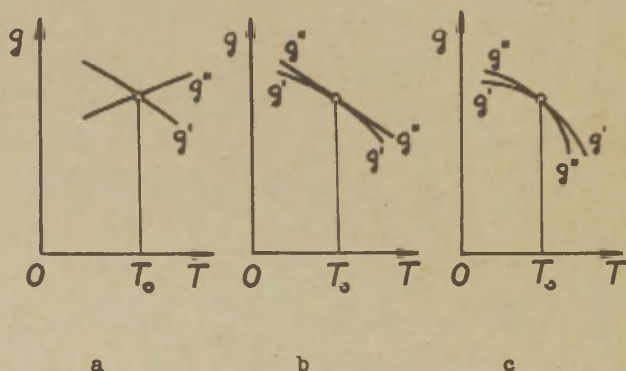
(λ^a - aurustumissoojus, λ^s - sulamissoojus (mooli kohta) v^g , v^l ja v^s - aine moolruumalad vastavalt gaasilises, tahkes ja vedelas faasis, x - KNO_3 suhteline moolkontsentratsioon).

16. Veenduda, et van der Waalsi gaasi kokkusurutatavus $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ ja ruumpaisumiakoeffitsient $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ on kriitilises olekus lõpmata suured.

M ä r k u s . Kasutada ülesande 2 (I ptk.) tulemusi.

17. Teatavasti tasakaaluolekus on süsteemi termodünaamiline potentsiaal minimaalne. Kui kanda graafikule TG kahefaasilise süsteemi termodünaamilised potentsiaalid mooli kohta konstantse rõhu juures q' ja q'' , siis faasisiire toimub temperatuuril T_0 , mis on määratud kõverate q' ja q'' lõikepunktiga (vt. joon. 31) (põhjendada!). Esimest liiki faasisiiret kujutab diagramm a joon. 31. Termodünaamilise potentsiaali puutuja muutub hüppeliselt, seega ka entroopia muutub hüppeliselt ($S = -\left(\frac{\partial q}{\partial T}\right)_p$). Teist liiki faasisiirdel peavad mõlematel kõveratel olema lõikepunktis ühised puutujad. Kõverate q' ja q'' lihtne puutumine (diagramm b joon 31) ei vii faasi üleminekule, sest siis jääks nii $T < T_0$, kui ka $T > T_0$ korral aine endisesse faasi.

si (põhjustada!). Järelikult peab toimuma kõverate puutumine koos lõikumisega (diagramm c joon. 31). On aga teada, et sel juhul peavad olema võrdsed mõlema funktsiooni



Joon. 31.

esimesed kui ka teised tuletised (tõestada seda!). Seega peavad sellisel üleminekul olema pidevad nii entroopia kui ka erisoojused. Toodud arutlusega pidas M. Laue tõestatuks, et II liiki faasisiirded pole võimalikud (kõne alla võiksid tulla küll III järku faasisiirded). Kus on viga M. Laue mõttekäikudes?

V a s t u s . Ekslikule lõppjärelausele viib eksperimentidiga vastuoluline varjatud oletus, et II liiki faasisiirete korral võivad eksisteerida üle- ja allajahutatud olekud. Tegelikult puudub kõveral g' üks harudest (kas lõikepunktist paremale või vasakule jääv).

18. Leida süsteemi vedelik-aur erisoojus C_v kriitilises punktis.

M ä r k u s . Erisoojuste jaoks on teada seosed

$$\frac{c_p}{c_v} = \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{\text{adiab}} \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \quad (\text{vt. ülesanne 5, II ptk.})$$

ja $c_p - c_v = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \quad (4.28).$ Elimineerides neist c_p leiame

$$c_v = \frac{T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v^2}{\rho^2 \alpha^2 + \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T}. \quad (1)$$

Valemi (1) lõppkuju saamiseks on kasutatud ülesande 1, I ptk. tulemust ja kergesti kontrollitavat seost $\alpha^2 = \frac{\partial p}{\partial \rho} = -\frac{1}{\rho^2} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{\text{adiab}}$, α - hääle levimiskiirus ja $\rho = \frac{1}{V}$. Kriitilises olekus $\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = 0$, seega

$$c_v = \frac{T_c \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V_c}^2}{\rho_c^2 \alpha_c^2}.$$

Suurus $\frac{\partial p}{\partial T}$ on määratav olekuvõrrandist, helikiirus kriitilises olekus α_c on aga eksperimentaalselt kergesti määratav.

19. Kasutades eelmise ülesande tulemusi, arvutada van der Waalsi gaasi erisoojus c_v kriitilises olekus. (Vt. ka ülesanne 2, I ptk.)

V a s t u s . $c_v = \frac{9}{4} \frac{R^2}{m^2} \frac{T_c}{\alpha_c^2} \quad (m - \text{gaasi molekulkaal}).$

20. Selgitada, miks on ühekomponendilise süsteemi siir-
del tahkest faasist gaasilisse kolmikpunkti ligidal tasakaalukõvera $p = p(T)$ tõus järsem kui üleminekul vedelast gaasilisse (vt. joon. 20).

M ä r k u s . Kasutada Clausius-Clapeyroni võrrandit, arvestades, et 1) gaasilises faasis on aine eriruumala kaugelt suurem kui vedelas või tahkes faasis, 2) faasisiiret

tahkest gaasilisse võib sooritada otse või vedela faasi kaudu, termodünaamika I printsiibi põhjal kulub mõlemal juhul sama soojushulk.

21. Arvutada küllastatud auru moolsoojus mõõda tasakaalukõverat, s. t. auru moolsoojus protsessis, milles ta on kogu aeg tasakaalus vedelikuga (λ - siirdesoojus).

V a s t u s .

$$c = c_p - \frac{\lambda}{T}.$$

22. Arvutada küllastatud auru ruumpaisumiskoeffitsient paisumisel mõõda tasakaalukõverat.

V a s t u s .

$$\frac{dv}{dT} = \left(\frac{dv}{dT}\right)_p + \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \frac{dp}{dT} = \frac{R}{p} \left(1 - \frac{\lambda}{T}\right)$$

(kui aur allub ideaalse gaasi olekuvõrrandile).

VIII p e a t ü k k .

TERMODÜNAAMIKA III PRINTSIIP.

§ 1. Nernsti teoreem.

1906. aastal lisandus termodünaamika kahele printsiibile veel kolmas, nn. Nernsti teoreem. Tänapäeva statistilises füüsikas on see teoreem tuletatav kvantstatistika mee-

toditega. Ajalooliselt jõuti aga temani enne kvantmehaanika rajamist, lähtudes laialdasest keemilise termodünaamika alasest eksperimentaalsest materjalist.

Keemilise termodünaamika üheks nurgakiviks on massitoime seadus (vt. V ptk., § 4) ning praktiliseks põhiülesandeks mitmesuguste reaktsioonide tasakaalukonstandi $K(p, T)$ leidmine. Nagu märkisime, ei ole termodünaamika kahe esimese printsiibi abil seda võimalik teoreetiliselt arvutada. Ka $K(p, T)$ eksperimentaalne määramine on võrdlemisi tülikas, sest lisaks suhteliselt lihtsatele kalorimeetrilistele mõõtmistele on tarvis leida iga reaktsiooni jaoks vähemalt üks tasakaalukonstandi $K(p, T)$ väärtus tasakaaluoleku kvantitatiivse keemilise analüüsi teel. Tõepoolest, standardreaktsioonide ($p = p_0 = 1 \text{ atm}$) tasakaalukonstandi $K(p_0, T)$ määramiseks tuleks integreerida van't Hoffi võrrandit (5.44, 44')

$$\ln K(p_0, T) = \int_0^T \frac{q_0(T, p_0)}{RT^2} dT + J. \quad (8.1)$$

Võrrandi (8.1) paremal pool olev funktsioon

$$q_0(p_0, T^*) = \Delta H(p_0, T)$$

on määratav kalorimeetriliste mõõtmistega. Et entalpia on olekufunktsioon, siis tuleb määrata vaid reaktsioonisoojus kindla ainehulga läbireageerimisel, kusjuures on ükskõik, kas reaktsioon toimus pööratavalt või mitte. Veelgi enam, seose

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_{p_0} = \Delta C_p(p_0, T) \quad (8.2)$$

integreerimine

$$\Delta H(p_o, T) = \Delta H(p_o, T_o) + \int_{T_o}^T \Delta C_p(p_o, T^*) dT^* \quad (8.2')$$

võimaldab piirduda reaktsioonisoojuse määramisega vaid ühel kindlal temperatuuril ning alg- ja lõpp-produktide erisoojuste mõõtmisega küllalt pika temperatuurivahemiku jaoks (on soovitatav, et erisoojuste väärtusi võiks usaldusväärselt ekstrapoleerida kuni absoluutse nullini). Integreerimiskonstandi J leidmiseks valemis (8.1) on aga vaja teada tasakaalukonstandi ühte väärtust. Seda laadi uurimusi tehti eriti palju mõõdunud sajandi viimastel aastatel. Nende käigus tõusis teravalt esile uus probleem - kas siiski pole võrrandi (8.1) integreerimiskonstant J teoreetiliselt määratav.

Seda probleemi on võimalik formuleerida ka mõnevõrra üldisemalt. Seostest (5.39") ja (4.1) saame

$$-RT \ln K(p_o, T) = \Delta G_o(p_o, T) = \Delta H_o(p_o, T) - T \Delta S_o(p_o, V), \quad (8.3)$$

Et $S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p$, siis on tasakaalukonstandi määramine samaväärne Gibbs-Helmholtzi võrrandi (4.18')

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial (\Delta G)}{\partial T} \right)_p \quad (8.3')$$

integreerimisega. Valem (8.3) annab veel uue põhimõttelise võimaluse tasakaalukonstandi ühe väärtuse ja seega ka võrrandi (8.3') integreerimiskonstandi leidmiseks. Nimelt on tarvis määrata entroopia muutus ühel konkreettsel protsessil; termodünaamika II printsiibi kohaselt on see võimalik vaid siis, kui nii protsess ise kui ka selle alg- ja lõpp-olekud on tasakaalulised (vt. (3.12)). Niisiis eespool too-

dud integreerimiskonstandi J teoreetilise määramise probleem on sõnastatav ka järgmiselt: kas on võimalik määrata Gibbsi potentsiaali ja entroopia muutusi mingil isobaarilis-isotermilisel protsessil, ilma et oleks tarvis seda protsessi kvaasistaatiliselt realiseerida.

Rikkaliku eksperimentaalse materjali põhjal jõudis V. Nernst 1906. a. veendumusele, et on olemas üldine seaduspärasus, mille kohaselt vahe

$$\Delta G - \Delta H = T \left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right)_p$$

ligineb piirjuhul $T \rightarrow 0$ nullile kiiremini kui lineaarne funktsioon (Nernsti teoreem), s. t.

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{\Delta G - \Delta H}{T} = 0. \quad (8.4)$$

Sellele tulemusele õige lähedale jõudis Nernst juba varem, seoses keemilise suguluse probleemi analüüsimisega. Nagu me juba eespool nägime (vt. 5.30) ja (5.31), toimub spontaanne isobaarilis-isotermiline reaktsioon selliselt, et $(\Delta G)_{T,p}$ oleks negatiivne (van't Hoff (1877)). Esialgse ja ebatäpse spontaansete reaktsioonide suunda määrama kriteeriumi andsid tunduvalt varem (1852. a. taani keemik J. Tomseni (1826 - 1909) ja 1869. a. prantsuse keemik M. Berthelot' (1827 - 1807)): iga spontaanne keemiline reaktsioon püüab toimuda selliselt, et eralduv soojus oleks maksimaalne (s. t. etteantud temperatuuri ja rõhu korral $(\Delta H)_{T,p} < 0$). Selle kriteeriumi ümberlükkamiseks piisab, kui meenutada, et tegelikult esineb nii endo- kui eksotermilisi keemilisi reaktsioone. Ent kuigi see Berthelot' kriteerium po-

le põhjendatud, on ta, nagu märkis V. Nernst 1893. a., siiski praktiliselt rakendatav, eriti kui reaktsioonid toimuvad madalatel temperatuuridel.

§ 2. Järeldusi Nernsti teoreemist.

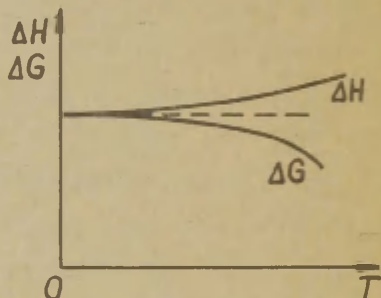
Valemist (8.3') ja (8.4) järeldub kõigepealt, et funktsioonidel $\Delta H(p_0, T)$ ja $\Delta G(p_0, T)$ peab olema ka ühine horisontaalne puutuja, s. t.

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T} \right)_p = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right)_p = 0, \quad (8.5)$$

(vt. ka joon. 32). Kuna $\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = -S$, siis saame, et ka

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0. \quad (8.5')$$

Seega isotermilised* protsessid toimuvad absoluutse nulli ligidal ilma entroopia muutumiseta ehk absoluutse nulli ligidal on süsteemi entroopia kõigis erinevates tasakaaluolekutes sama väärtusega. Et entroopia on ikkagi määra-



Joon. 32.

tud vaid aditiivse konstandi täpsusega, siis M. Plancki ettepaneku järgi loetakse entroopia väärtust absoluutse nul-

* Teine nõue, et protsess oleks ka isobaariline, ei ole tegelikult vajalik, sest Nernsti teoreem (8.4) on formuleeritav ka isobaarilis-isotermilise protsessi jaoks.

li juures nulliks. Niisiis nullisoterm langeb kokku null-adiabaadiga (Nernsti teoreem Plancki formuleeringus).

Asjaolu, et entroopia on null absoluutse nulli juures, on seotud reaalsete süsteemide kvantiseloomuga. Absoluutse nulli juures on tasakaaluline süsteem ühes kindlas minimaalse energiaga olekus. Et sellise oleku tõenäosus W on loomulikult 1, siis pidades silmas Boltzmanni valemit

$$S = k \ln W,$$

saamegi eespool toodud tulemuse.

Nagu näitab eksperiment, ei ligine rea ainete (sulamid, amorfised kehad) entroopia nullile, kui $T \rightarrow 0$, vaid ligineb lõplikule positiivsele väärtusele. Lähem analüüs aga näitab, et madalatel temperatuuridel kulgevad protsessid sulamites ja teistes analoogilistes süsteemides väga aeglaselt, mistõttu Plancki formuleeringuga vastuolulised katseandmed käivad mittetasakaalulises olekus olevate süsteemide kohta.

Ka ideaalse gaasi ja van der Waalsi gaasi entroopia avaldised ei rahulda Nernsti teoreemi, sest vastavad olekuvõrrandid ei ole ise rakendatavad madalatel temperatuuridel.

Vaatleme nüüd veel ruumpaisumiskoeffitsiendi $\alpha = \frac{1}{V_p} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ ja rõhu temperatuurilise koeffitsiendi $\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$ käitumist absoluutse nulli ligidal (4;16) ja (4.17') põhjal

$$\alpha = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = -\frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \quad \text{ja} \quad \beta = \frac{1}{p_0} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{p_0} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T.$$

Siit (8.5') tõttu

$$\lim_{T \rightarrow 0} \alpha = 0 \quad \text{ja} \quad \lim_{T \rightarrow 0} \beta = 0. \quad (8.6)$$

Tunduvalt lihtsustub Nernsti teoreemi abil entroopia arvutamine. Kuna $S \rightarrow 0$, sõltumata rõhust ja ruumalast,

kui $T \rightarrow 0$, siis võime (4.25) ja (4.26) kirjutada

$$S = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT \quad \text{ja} \quad S = \int_0^T \frac{C_v}{T} dT. \quad (8.7)$$

Seega on entroopia leidmiseks tarvis teada erisoojuse sõltuvust temperatuurist. Selleks, et integraalid (8.7) ei oleks hajuvad või vastavalt tuletised entroopiast $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v$, $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$ oleksid lõplikud absoluutse nulli juures, peavad soojusmahtuvused saama absoluutse nulli juures nulliks

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_p = 0 \quad \text{ja} \quad \lim_{T \rightarrow 0} C_v = 0. \quad (8.8)$$

Üheks huvitavamaks järelduseks Nernsti teoreemist on järgmine väide: temperatuuri absoluutne nulltäpp on saavutamatu. Sageli just seda järeldust nimetataksegi termodünaamika kolmandaks printsiibiks.

Tõestuseks vaatleme pööratavat Carnot' tsüklit, mille soojusallikas on temperatuuril $T_1 = T$ ja jahutaja temperatuuril $T_2 = 0$ (vt. joon. 33). Teatavasti pööratavatel protsessidel

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0, \quad \text{seega}$$

peab

$$\Delta S_{12} + \Delta S_{23} + \Delta S_{34} + \Delta S_{41} = 0,$$

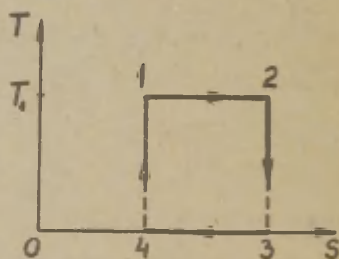
$$\text{kuid } \Delta S_{12} = \frac{Q}{T} > 0,$$

$$\Delta S_{23} = 0 \quad (\text{adiabaatiline protsess}), \quad \Delta S_{34} = 0$$

(Nernsti teoreemi põhjal)

Joon. 33.

ja $\Delta S_{41} = 0$ (adiabaatiline protsess). Seega viib selline protsess termodünaamika II printsiibiga vastuolulisele tulemusele. See aga näitabki absoluutse nulli saavutamata-



tuat. Reaalsete protsesside abil võib absoluutsele nullile ligineda vaid asümptootiliselt.

Ü l e s a n d e i d .

1. Näidata, kasutades Nernsti teoreemi, et võrrandi (8.3) integreerimisel ΔG avaldises saadav integreerimiskonstant on null.

M ä r k u s . Võrrandi (8.3) üldlahendis $\Delta G = T \int \frac{\Delta H}{T^2} dT + JT$, kus J on integreerimiskonstant, asendada ΔH astmereaga $\Delta H = \Delta H_0 + \alpha_1 T + \alpha_2 T^2 \dots$ ja arvutada ΔG . Et Nernsti teoreemi põhjal $\lim_{T \rightarrow 0} \frac{d(\Delta G)}{dT} = 0$, samuti $\lim_{T \rightarrow 0} \frac{d(\Delta H)}{dT} = 0$, siis saamegi, et $\alpha_1 = 0$ ja $J = 0$.

2. Näidata, et absoluutse nulli juures ei sõltu üldistatud tungid (rõhk, pindpinevuskoeffitsient jt.) temperatuurist.

M ä r k u s . Kasutada üldist seost $dF = -SdT - \sum_i y_i dx_i$ ja Nernsti teoreemi $\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial x_i} \right)_{T, \bar{x}_i} = 0$.

3. Üleminekul väävli rombilisest modifikatsioonist monokliinseks eraldub soojus $\Delta H = \Delta H_0 + \alpha T^2 = 50,4 + 3,69 \cdot 10^{-4} T^2$. Määrata modifikatsioonide keemiline sugulus temperatuuril T ja üleminekutemperatuur T_0 , kui mõlemad faasid on tasakaalus.

M ä r k u s . Kasutada ülesande 1 tulemusi.

V a s t u s . $W' = 50,4 - 3,69 \cdot 10^{-4} T^2$; $T_0 = 369,5^\circ \text{K}$ (eksperimentaalne $T_0 = 368,4^\circ \text{K}$).

4. Valemite (8.8) põhjal võib soojusmahtuvust C_p esitada järgmise astmereana

$$C_p = T^x (\alpha + \beta T + \gamma T^2 + \dots),$$

kus x on positiivne konstant. Näidata, et pöörataval adiabaatilisel paisumisel ainult lõpmata suur rõhu muutus suudaks absoluutse nulli ligidal põhjustada lõpliku temperatuuri muutust.

M ä r k u s . Kasutada adiabaadi võrrandit $dS=0$ (4.26) ja veenduda, et $\frac{V}{C_p} \rightarrow \text{const}$, kui $T \rightarrow 0$.

- Maske, W., Thermodynamik und Statistik, AVG Leipzig, 1963.
- Акопян А.А., Химическая термодинамика, Высшая школа, 1963.
- Базаров И.П., Термодинамика, ГИФМЛ, 1961.
- де Бур Я., Введение в молекулярную физику и термодинамику, ИЛ, 1963.
- Древина В.П., Калашников Я.А., Правило фаз, Изд-во Московского ун-та, 1964.
- Зоммерфельд А., Термодинамика и статистическая физика, ИЛ, 1955.
- Иос Г., Курс теоретической физики, II, Просвещение, 1964.
- Керзон Хуанг, Статистическая механика, Мир, 1966.
- Кричевский Е.Р., Понятия и основы термодинамики, Госхимиздат, 1962.
- Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М., Статистическая физика, Наука, 1964.
- Левич В.Г., Курс теоретической физики, I, ГИФМЛ, 1962.
- Леонова В.Ф., Термодинамика, Высшая школа, 1968.
- Леонтович М.А., Введение в термодинамику, ГИТТЛ, 1952.
- Микряков В.Е., Курс термодинамики, Изд-во Московского ун-та, 1955.
- Ноздрев В.Ф., Курс термодинамики, Высшая школа, 1961.
- Самойлович А.Г., Термодинамика и статистическая физика, ГИТТЛ, 1953.
- Семенченко В.К., Избранные главы теоретической физики, Просвещение, 1966.
- Тер Хаар Д., Вергеланд Г., Элементарная статистическая физика, Мир, 1968.
- Толпыго К.Б., Термодинамика и статистическая физика, Изд-во Киевского ун-та, 1966.

Намбадалъ П., Развитие и приложение понятия энтропии,
Наука, 1967.

Эверет Д., Введение в химическую термодинамику, ИЛ, 1963.

Эпштейн П.С., Курс термодинамики, ГИТТЛ, 1948.

S i s u k o r d .

| | |
|--|----|
| Sissejuhatus | 3 |
| I ptk. PÕHIMÕISTED | |
| § 1. Termodünaamiline süsteem ja selle olek. | 6 |
| § 2. Temperatuur | 10 |
| § 3. Termodünaamilise süsteemi töö | 14 |
| § 4. Olekufunktsioonid ja olekuvõrrandid ... | 16 |
| Ülesandeid | 18 |
| II ptk. TERMODÜNAAMIKA I PRINTSIIP. SELLE RAKENDUSI | |
| § 1. Siseenergia | 23 |
| § 2. Soojusmahtuvus, erisoojused ja varjatud soojused | 27 |
| § 3. Termodünaamika I printsiibi rakendusi termokeemias | 30 |
| Ülesandeid | 32 |
| III ptk. TERMODÜNAAMIKA II PRINTSIIP | |
| § 1. Pööratavad ja mittepööratavad protsessid | 38 |
| § 2. Termodünaamika II printsiibi klassikalised formuleeringud | 42 |
| § 3. Carnot' teoreemid | 45 |
| § 4. Absoluutne termodünaamiline temperatuuriskaala | 48 |
| § 5. Entroopia | 50 |
| § 6. Adiabaatiline saavutamatus printsiip ja entroopia | 54 |
| Ülesandeid | 60 |
| IV ptk. TERMODÜNAAMIKA MEETODID JA PÕHISEOSED | |
| § 1. Ringprotsesside meetod | 69 |

| | |
|---|----|
| § 2. Termodünaamiliste potentsiaalide ehk karakteristlike funktsioonide meetodi põhiidee | 71 |
| § 3. Entalpia, vabaenergia ja Gibbsi potentsiaal kui karakteristlikud funktsioonid | 74 |
| § 4. Mitmekomponendiliste ja muutuvate ainehulkadega süsteemide karakteristlikud funktsioonid | 79 |
| § 5. Entroopia ja karakteristlike funktsioonide arvutamine | 83 |
| Ülesandeid | 86 |

V ptk. TERMODÜNAAMILISE SÜSTEEMI TASAKAALUTINGIMUSED

| | |
|--|-----|
| § 1. Mittepööratavad protsessid ja tasakaalu üldised tingimused | 95 |
| § 2. Termodünaamiliste funktsioonide määramisest mittetasakaalulistes olekutes | 99 |
| § 3. Termodünaamilise tasakaalu stabiilsus | 106 |
| § 4. Massitoime seadus ideaalsete gaaside korral | 110 |
| § 5. Le Chatelier' printsiip | 117 |
| Ülesandeid | 120 |

VI ptk. TERMODÜNAAMIKA PÕHIPRINTSIIPIDE RAKENDAMINE MITMESUGUSTELE HOMOGEENSETELE SÜSTEEMIDELE

| | |
|---|-----|
| § 1. Gaaside adiabaatilisele paisumisele põhinevad madalate temperatuuride saamise meetodid | 131 |
| § 2. Magneetikute termodünaamika alused ja mõned rakendused | 137 |
| § 3. Kiirguse termodünaamika | 140 |
| Ülesandeid | 145 |

VII ptk. HETEROGEENSE SÜSTEEMI TASAKAAL JA FAASI-SIIRDED

| | |
|---|-----|
| § 1. Tasakaalutingimused heterogeenses süsteemis. Gibbsi faaside reegel | 154 |
| § 2. Pindpinevuse mõju kahefaasilise süsteemi tasakaalutingimustele | 158 |
| § 3. Pindpinevuse osa uue faasi moodustumisel | 161 |

| | |
|--------------------------------------|-----|
| § 4. Esimest liiki faasisiirded..... | 164 |
| § 5. Teist liiki faasisiirded | 167 |
| § 6. Kriitilised olekud | 174 |
| Ülesandeid | 181 |

VIII ptk. TERMODÜNAAMIKA III PRINTSIIP

| | |
|---|-----|
| § 1. Nernsti teoreem | 192 |
| § 2. Järeldusi Nernsti teoreemist | 196 |
| Ülesandeid | 199 |
| Kirjandus | 201 |

И. Пилр

ТЕРМОДИНАМИКА И СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

I

На астонском языке

Тартуский государственный университет
ЭССР, г. Тарту, ул. Динькооли, 18

Vastutav toimetaja P. Kerd
Korrektor A. Norberg

TRÜ rotaprint 1970. Paljundamisele antud
6. I. 1970. Trükipoognaid 12,98. Tingtrü-
kipoognaid 11,88. Arvestuspoognaid 9,01.
Trükiarv 500. Paber 30x42. 1/4. MN 06408.
Tell. nr. 749.

Hind 45 kop.

Hind 45 kop.